

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011918687

WPI Acc No: 1998-335597/199830

XRAM Acc No: C98-104133

XRPX Acc No: N98-261916

**Magnetic toner particles for electrostatic printing - comprises  
surface-coated magnetic iron oxide particles of specified shape factors  
and containing specified amount of silicon at the surface**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: MANABU O

Number of Countries: 025 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 851307   | A1   | 19980701 | EP 97122778 | A    | 19971223 | 199830 B |
| JP 10239897 | A    | 19980911 | JP 97359834 | A    | 19971226 | 199847   |

Priority Applications (No Type Date): JP 96346869 A 19961226

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|           |    |   |    |              |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|
| EP 851307 | A1 | E | 47 | G03G-009/083 |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

|             |   |  |    |              |  |
|-------------|---|--|----|--------------|--|
| JP 10239897 | A |  | 32 | G03G-009/083 |  |
|-------------|---|--|----|--------------|--|

Abstract (Basic): EP 851307 A

A magnetic toner for developing an electrostatic latent image comprises magnetic toner particles containing at least a binder resin, a magnetic powder and a wax, such that: (a) the magnetic powder: (i) has magnetic iron oxide particles which have been coated with an organic surface-modifying agent; (ii) the particles contain 0.4-2.0 wt.% of silicon based on the weight of iron; and (iii) the particles have a Fe/Si atomic ratio of 1.0-4.0 at their outermost surfaces; and (b) the magnetic toner particles have shape factors SF-1 and SF-2, as measured by an image analyzer, with a value of SF-1 of 100-160, a value of SF-2 of 100-140 and a ratio of (SF-2)/(SF-1) of not more than 1.0.

Also claimed is an image-forming method using the above magnetic toner.

USE - In electrophotography and electrostatic printing.

ADVANTAGE - The toner has superior fixing and anti-offset properties, and it can form high-quality images over a long period of time. It has no adverse effects on the electrostatic latent image-bearing unit, e.g. a photosensitive unit, the developer-carrying unit, e.g. a developing sleeve, and the intermediate receiver. The toner can form stable images in every environment.

Dwg.0/7

Title Terms: MAGNETIC; TONER; PARTICLE; ELECTROSTATIC; PRINT; COMPRISE;  
MAGNETIC; IRON; OXIDE; PARTICLE; SPECIFIED; SHAPE; FACTOR; CONTAIN;  
SPECIFIED; AMOUNT; SILICON; SURFACE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06; V02

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/087;  
G03G-015/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05; G06-G07; G06-G08B; G06-G08C

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; V02-A02A

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; G0022-R D01 D51 D53; G0851 G0840 G0817 D01 D02 D12 D10 D19 D18  
D31 D51 D54 D58 D76 D90; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18  
D31 D51 D53 D58 D76 D88; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01  
D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D87 F41 F89; L9999 L2573 L2506;  
L9999 L2528 L2506; L9999 L2675 L2506; S9999 S1456-R; S9999 S1025  
S1014

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5209 B5185 B4740; Q9999  
Q6791; K9745-R

\*003\* 018; R05027 D01 D11 D10 D50 D93 F12 F13; C999 C088-R C000; C999  
 C293  
 \*004\* 018; D01 D11 D10 D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 F86;  
 A999 A033  
 \*005\* 018; A999 A340-R; S9999 S1376  
 <02>  
 \*001\* 018; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00  
 E01; H0011-R; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014  
 \*002\* 018; H0022 H0011; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
 D51 D53 D58 D76 D88; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014;  
 P1741 ; P0088  
 \*003\* 018; H0022 H0011; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
 D51 D53 D58 D76 D88; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014;  
 P1741 ; P0088  
 \*004\* 018; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; P0839-R F41 D01 D63; P0873 P0839  
 F41 D01 D51 D63; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014  
 \*005\* 018; P0464-R D01 D22 D42 F47; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014  
 \*006\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5209 B5185 B4740; Q9999  
 Q6791; K9745-R  
 \*007\* 018; D01 D11 D10 D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 F86;  
 A999 A033  
 \*008\* 018; A999 A340-R; S9999 S1376  
 <03>  
 \*001\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;  
 H0000; S9999 S1376; A999 A340-R; A999 A782; P1150 ; P1161  
 \*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5209 B5185 B4740; Q9999  
 Q6791; K9745-R  
 Derwent Registry Numbers: 0270-U; 0708-U; 0769-U; 1130-U; 1507-U; 1508-U;  
 1514-U; 1543-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239897

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08

3 0 2

9/08

15/08

5 0 7 L

9/087

9/08

15/08

5 0 7

1 0 1

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数143 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-359834

(71) 出願人 000001007

(22) 出願日 平成9年(1997)12月26日

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(31) 優先権主張番号 特願平8-346869

(72) 発明者 大野 亨

(32) 優先日 平8(1996)12月26日

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

ン株式会社内

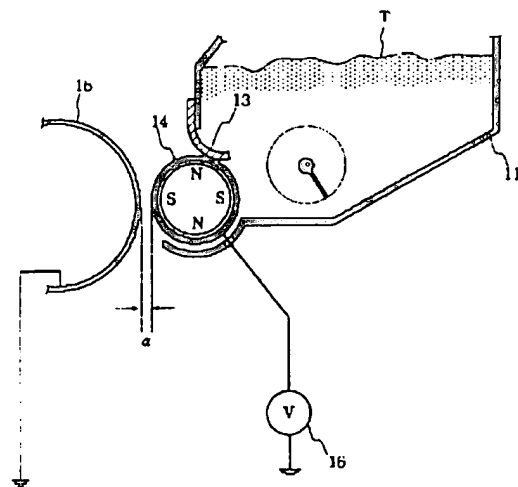
(74) 代理人 弁理士 丸島 徹一

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用磁性トナー、磁性トナー粒子の製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、定着性と耐オフセット性を向上し、高品質な画像を長期にわたって安定して形成し、感光体や現像剤担持体、更には中間転写体等に悪影響を及ぼさない静電潜像現像用磁性トナーを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、少なくとも結着樹脂、磁性粉末及びフックス成分を含有する磁性トナー粒子を有する静電潜像現像用磁性トナーであり、(a)該磁性粉末が、①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が特定量の鉄元素とケイ素元素を含有し、表面にケイ素元素を多く有しており、(b)該磁性トナー粒子の画像解析装置で計測した形状係数 $SF-1$ の値が $1.00 \sim 1.60$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $1.00 \sim 1.40$ であり、且つ、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が $1.0$ 以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナーに関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、磁性粉末及びワックス成分を含有している磁性トナー粒子を有する静電潜像現像用磁性トナーであり、

(a) 該磁性粉末が、

①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、

②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として、0.4～2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、

③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0～4.0であり、

(i) 該磁性トナー粒子の画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が1.00～1.60であり、形状係数SF-2の値が1.00～1.40であり、且つ、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナー、

【請求項2】 表面改質剤がシラン化合物である請求項1の磁性トナー、

【請求項3】 表面改質剤がシランカップリング剤である請求項1の磁性トナー、

【請求項4】 表面改質剤がケイ素原子に結合しているアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項1の磁性トナー、

【請求項5】 表面改質剤がケイ素原子に結合している炭素数4乃至16個のアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項1の磁性トナー、

【請求項6】 表面改質剤がチタネート化合物である請求項1の磁性トナー、

【請求項7】 表面改質剤がシリコンオイルである請求項1の磁性トナー、

【請求項8】 透過電子顕微鏡(TEM)を用いた磁性トナー粒子の断面観察において、該ワックス成分が、実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に結着樹脂中に分散されている請求項1乃至7のいずれかの磁性トナー、

【請求項9】 該磁性酸化鉄粒子が、アルミニウム元素(Al)に換算して0.01～2.0重量%のアルミニウム化合物を含有している請求項1乃至8のいずれかの磁性トナー、

【請求項10】 該磁性酸化鉄粒子は最表面におけるFe/Al原子比が、0.3～10.0である請求項9の磁性トナー、

【請求項11】 該磁性トナーは、重量平均径 $D_4$ ( $\mu\text{m}$ )が、3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合N(個数%)との関係が、

$$3.5 - D_4 \leq N \leq 18.0 - D_4 \times 2.5$$

を満足する粒度分布を有している請求項1乃至10のいずれかの磁性トナー、

【請求項12】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1

が1.10～1.60である請求項1乃至11のいずれかの磁性トナー、

【請求項13】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-2が1.10～1.40である請求項1乃至12のいずれかの磁性トナー、

【請求項14】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が1.10～1.60であり、形状係数SF-2が1.10～1.40である請求項1乃至11のいずれかの磁性トナー、

【請求項15】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が1.10～1.50である請求項1乃至14のいずれかの磁性トナー、

【請求項16】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-2が1.10～1.35である請求項1乃至15のいずれかの磁性トナー、

【請求項17】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.05～5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項1乃至16のいずれかの磁性トナー、

【請求項18】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～3重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項1乃至16のいずれかの磁性トナー、

【請求項19】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～1.5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項1乃至16のいずれかの磁性トナー、

【請求項20】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.4 $\mu\text{m}$ を有している請求項1乃至19のいずれかの磁性トナー、

【請求項21】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.3 $\mu\text{m}$ を有している請求項1乃至19のいずれかの磁性トナー、

【請求項22】 磁性トナー粒子は、さらに極性樹脂を含有している請求項1乃至21のいずれかの磁性トナー、

【請求項23】 磁性トナー粒子は、懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項1乃至22のいずれかの磁性トナー、

【請求項24】 磁性トナー粒子は、重合性単量体、磁性粉末、ワックス成分及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水素媒体中で懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項1乃至23のいずれかの磁性トナー、

【請求項25】 重合性単量体組成物は、さらに極性樹脂を含有している請求項24の磁性トナー、

【請求項26】 極性樹脂は、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂からなるグループから選択されるポリマーである請求項22又は25の磁性トナー、

【請求項27】 有機の表面処理剤で処理された磁性トナーは、平滑度が0.30～0.80である請求項1乃至2

6のいずれかの磁性トナー。

【請求項28】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.45～0.70である請求項1乃至26のいずれかの磁性トナー。

【請求項29】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.50～0.70である請求項1乃至26のいずれかの磁性トナー。

【請求項30】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が95重量%以上である請求項1乃至29のいずれかの磁性トナー。

【請求項31】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が98重量%以上である請求項1乃至29のいずれかの磁性トナー。

【請求項32】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り80～150重量部含有されている請求項1乃至31のいずれかの磁性トナー。

【請求項33】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り85～150重量部含有されている請求項1乃至31のいずれかの磁性トナー。

【請求項34】 少なくとも結着樹脂、磁性粉末及びワックス成分を含有する磁性トナー粒子であり、該磁性トナー粒子の画像解析装置で計測した形状係数 $SF-1$ の値が1.00～1.60であり、形状係数 $SF-2$ の値が1.00～1.40であり、且つ、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が1.0以下である磁性トナー粒子の製造方法であり、

(i) 重合性単量体、磁性粉末、ワックス成分及び重合開始剤を混合して重合性単量体組成物を調製し、(a) 該磁性粉末が、①表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.4～2.0重量部のケイ素元素(Si)を含有しており、③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0～1.0であり

(i-i) 重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、

(i-i-i) 水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合して磁性トナー粒子を生成することを特徴とする磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項35】 表面改質剤がシラン化合物である請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項36】 表面改質剤がシランカップリング剤である請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項37】 表面改質剤がケイ素原子に結合しているアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項38】 表面改質剤がケイ素原子に結合している炭素数4乃至16個のアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項39】 表面改質剤がチタネート化合物である請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項40】 表面改質剤がシリコンオイルである請求項34の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項41】 透過電子顕微鏡(TEM)を用いた磁性トナー粒子の断面観察において、該ワックス成分が、状態で実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に結着樹脂中に分散されている請求項34乃至40のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項42】 該磁性酸化鉄粒子が、アルミニウム元素(Al)に換算して0.01～2.0重量%のアルミニウム化合物を含有している請求項34乃至41のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項43】 該磁性酸化鉄粒子は最表面におけるFe/Al原子比が、0.3～10.0である請求項42の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項44】 該磁性トナーは、重量平均径 $D_4$  ( $\mu m$ )が、3.5乃至6.5 $\mu m$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu m$ 以下の粒子の存在割合N(個数%)との関係が、

$$3.5-D_4 \times 5 \leq N \leq 18.0-D_4 \times 2.5$$

を満足する粒度分布を有している請求項34乃至43のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項45】 磁性トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が1.10～1.60である請求項34乃至44のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項46】 磁性トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ が1.10～1.40である請求項34乃至44のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項47】 磁性トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が1.10～1.60であり、形状係数 $SF-2$ が1.10～1.40である請求項34乃至44のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項48】 磁性トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が1.10～1.50である請求項34乃至44のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項49】 磁性トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ が1.10～1.35である請求項34乃至48のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項50】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.05～5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項34乃至49のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項51】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～3重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項34乃至49のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項52】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～1.5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項34乃至49のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

製造方法。

【請求項53】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.4 $\mu$ mを有している請求項34乃至52のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項54】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.3 $\mu$ mを有している請求項34乃至52のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項55】 重合性単量体組成物は、さらに極性樹脂を含有している請求項34乃至54のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項56】 極性樹脂は、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂からなるグループから選択されるポリマーである請求項55の磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項57】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.30～0.80である請求項34乃至56のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項58】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.45～0.70である請求項34乃至56のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項59】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.50～0.70である請求項34乃至56のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項60】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が95重量%以上である請求項34乃至59のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項61】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が98重量%以上である請求項34乃至59のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項62】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り80～150重量部含有されている請求項34乃至61のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項63】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り85～150重量部含有されている請求項34乃至61のいずれかの磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項64】 少なくとも、外部より帯電部に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と；該静電潜像を磁性トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と；該静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と；該中間転写体上のトナー像を転写材へ転写する第2の転写工程と；該転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程を有する画像形成方法であり、該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粉末とワックス成分とを含有している磁性トナー粒子を有し、

(a) 該磁性粉末が、

①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されてい

る磁性酸化鉄粒子を有しており、

②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.1～2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、

③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0～4.0であり、

(b) 該トナーの画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が100～160であり、形状係数SF-2の値が100～140であり、且つ、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項65】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra( $\mu$ m)が1.5以下である請求項64の画像形成方法。

【請求項66】 該トナー担持体と対向して弾性体ブレードが当接されている請求項64又は65の画像形成方法。

【請求項67】 該静電潜像担持体と磁性トナーを担持するためのトナー担持体が間隙を有して配置されており、交互電界を印加しながら現像する請求項64乃至66のいずれかの画像形成方法。

【請求項68】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電する請求項64乃至67のいずれかの画像形成方法。

【請求項69】 該静電潜像担持体上の静電潜像を磁性トナーにより現像し、転写装置を介して該トナー画像を転写材へ静電転写する工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが転写材を介して当接する請求項64乃至68のいずれかの画像形成方法。

【請求項70】 該加熱加圧定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない加熱加圧定着装置、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱加圧定着装置により、トナー画像を転写材に加熱加圧定着する請求項64乃至69のいずれかの画像形成方法。

【請求項71】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留磁性トナーをクリーニングして回収し、回収した該磁性トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有する請求項64乃至70のいずれかの画像形成方法。

【請求項72】 表面改質剤がシラン化合物である請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項73】 表面改質剤がシランカップリング剤である請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項74】 表面改質剤がケイ素原子に結合しているアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項75】 表面改質剤がケイ素原子に結合している炭素数4乃至16個のアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項76】 表面改質剤がチタネート化合物である請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項77】 表面改質剤がシリコンオイルである請求項64乃至71のいずれかの画像形成方法。

【請求項78】 透過電子顕微鏡（TEM）を用いた磁性トナー粒子の断面観察において、該ワックス成分が、状態で実質的に球状及び又は紡錘形の島状に結着樹脂中に分散されている請求項64乃至77のいずれかの画像形成方法。

【請求項79】 該磁性酸化鉄粒子が、アルミニウム元素（A1）に換算して0.01～2.0重量%のアルミニウム化合物を含有している請求項64乃至78のいずれかの画像形成方法。

【請求項80】 該磁性酸化鉄粒子は最表面におけるFe/A1原子比が、0.3～10.0である請求項79の画像形成方法。

【請求項81】 該磁性トナーは、重量平均径 $D_4$ （ $\mu\text{m}$ ）が、3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合N（個数%）との関係が、

$$3.5 < D_4 \times 10^{-4} \times N \leq 180 - D_4 \times 2.5$$

を満足する粒度分布を有している請求項64乃至80のいずれかの画像形成方法。

【請求項82】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が1.10～1.60である請求項64乃至81のいずれかの画像形成方法。

【請求項83】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-2が1.10～1.10である請求項64乃至82のいずれかの画像形成方法。

【請求項84】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が1.10～1.60であり、形状係数SF-2が1.10～1.40である請求項64乃至81のいずれかの画像形成方法。

【請求項85】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が1.10～1.50である請求項64乃至81のいずれかの画像形成方法。

【請求項86】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-2が1.10～1.35である請求項64乃至81のいずれかの画像形成方法。

【請求項87】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.05～5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項64乃至86のいずれかの画像形成方法。

【請求項88】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項64乃至86のいずれかの画像形成方法。

【請求項89】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、

0.1～1.5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項64乃至86のいずれかの画像形成方法。

【請求項90】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.4 $\mu\text{m}$ を有している請求項64乃至89のいずれかの画像形成方法。

【請求項91】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.3 $\mu\text{m}$ を有している請求項64乃至89のいずれかの画像形成方法。

【請求項92】 磁性トナー粒子は、さらに極性樹脂を含有している請求項64乃至91のいずれかの画像形成方法。

【請求項93】 磁性トナー粒子は、懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項64乃至92のいずれかの画像形成方法。

【請求項94】 磁性トナー粒子は、重合性単量体、磁性粉末、ワックス成分及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項64乃至93のいずれかの画像形成方法。

【請求項95】 重合性単量体組成物は、さらに極性樹脂を含有している請求項94の画像形成方法。

【請求項96】 極性樹脂は、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂からなるグループから選択されるポリマーである請求項92又は95の画像形成方法。

【請求項97】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.30～0.80である請求項64乃至96のいずれかの画像形成方法。

【請求項98】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.45～0.70である請求項64乃至96のいずれかの画像形成方法。

【請求項99】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.50～0.70である請求項64乃至96のいずれかの画像形成方法。

【請求項100】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が95重量%以上である請求項64乃至99のいずれかの画像形成方法。

【請求項101】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が98重量%以上である請求項64乃至99のいずれかの画像形成方法。

【請求項102】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り80～150重量部含有されている請求項64乃至101のいずれかの画像形成方法。

【請求項103】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り85～150重量部含有されている請求項64乃至101のいずれかの画像形成方法。

【請求項104】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形

成工程と；該静電潜像を磁性トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と；該静電潜像担持体上のトナー像を転写体へ転写する転写工程と；該転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粒子粉末とワックス成分とを含有する磁性トナー粒子を有して、

(a) 該磁性粉末が、

①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.4~2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、

③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0~4.0であり、

(b) 該磁性トナーの画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が100~160であり、形状係数SF-2の値が100~140であり、且つ、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項105】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、1.05~3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra(μm)が1.5以下である請求項101の画像形成方法。

【請求項106】 該トナー担持体と対向して弾性体ブレードが当接されている請求項104又は105の画像形成方法。

【請求項107】 該静電潜像担持体と磁性トナーを担持するためのトナー担持体が間隙を有して配置されており、交差電界を印加しながら現像する請求項104乃至106のいずれかの画像形成方法。

【請求項108】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電する請求項104乃至107のいずれかの画像形成方法。

【請求項109】 該静電潜像担持体上の静電潜像を磁性トナーにより現像し、転写装置を介して該トナー画像を転写材へ静電転写する工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが転写材を介して当接する請求項104乃至108のいずれかの画像形成方法。

【請求項110】 該加熱加圧定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない加熱加圧定着装置、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱加圧定着装置により、トナー画像を転写材に加熱加圧定着する請求項104乃至109のいずれかの画像形成方法。

【請求項111】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留磁性トナーをクリーニングして回収し、回収した該磁性トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリコース機構を有する請求項104乃至110のいずれかの

画像形成方法。

【請求項112】 表面改質剤がシラン化合物である請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項113】 表面改質剤がシランカップリング剤である請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項114】 表面改質剤がケイ素原子に結合しているアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項115】 表面改質剤がケイ素原子に結合している炭素数4乃至16個のアルキル基を有するシランカップリング剤である請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項116】 表面改質剤がチタネート化合物である請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項117】 表面改質剤がシリコンオイルである請求項104乃至111のいずれかの画像形成方法。

【請求項118】 透過電子顕微鏡(TFM)を用いた磁性トナー粒子の断面観察において、該ワックス成分が、状態で実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に結着樹脂中に分散されている請求項104乃至117のいずれかの画像形成方法。

【請求項119】 該磁性酸化鉄粒子が、アルミニウム元素(Al)に換算して0.01~2.0重量%のアルミニウム化合物を含有している請求項104乃至118のいずれかの画像形成方法。

【請求項120】 該磁性酸化鉄粒子は最表面におけるFe/Al原子比が、0.3~10.0である請求項119の画像形成方法。

【請求項121】 該磁性トナーは、重量平均径 $D_4$ (μm)が、3.5乃至6.5μmであり、且つ、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合N(個数%)との関係が、

$$3.5 \cdot D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 2.5$$

を満足する粒度分布を有している請求項104乃至120のいずれかの画像形成方法。

【請求項122】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が110~160である請求項104乃至121のいずれかの画像形成方法。

【請求項123】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-2が110~140である請求項104乃至121のいずれかの画像形成方法。

【請求項124】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が110~160であり、形状係数SF-2が110~140である請求項104乃至121のいずれかの画像形成方法。

【請求項125】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-1が110~150である請求項104乃至121のいずれかの画像形成方法。

【請求項126】 磁性トナー粒子は、形状係数SF-



2が110～135である請求項104乃至125のいずれかの画像形成方法。

【請求項127】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.05～5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項104乃至126のいずれかの画像形成方法。

【請求項128】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～3重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項104乃至126のいずれかの画像形成方法。

【請求項129】 磁性酸化鉄粒子は100重量部当り、0.1～1.5重量部の有機の表面処理剤で処理されている請求項104乃至126のいずれかの画像形成方法。

【請求項130】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.4 $\mu\text{m}$ を有している請求項104乃至129のいずれかの画像形成方法。

【請求項131】 磁性酸化鉄粒子は、平均粒径0.1～0.3 $\mu\text{m}$ を有している請求項104乃至129のいずれかの画像形成方法。

【請求項132】 磁性トナー粒子は、さらに極性樹脂を含有している請求項104乃至131のいずれかの画像形成方法。

【請求項133】 磁性トナー粒子は、懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項104乃至132のいずれかの画像形成方法。

【請求項134】 磁性トナー粒子は、重合性単量体、磁性粉末、ワックス成分及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水素媒体中で懸濁重合法により生成された磁性トナー粒子である請求項104乃至133のいずれかの画像形成方法。

【請求項135】 重合性単量体組成物は、さらに極性樹脂を含有している請求項134の画像形成方法。

【請求項136】 極性樹脂は、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂からなるグループから選択されるポリマーである請求項132又は135の画像形成方法。

【請求項137】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.30～0.80である請求項104乃至136のいずれかの画像形成方法。

【請求項138】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.45～0.70である請求項104乃至136のいずれかの画像形成方法。

【請求項139】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、平滑度が0.50～0.70である請求項104乃至136のいずれかの画像形成方法。

【請求項140】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が95重量%以上である請求項104

乃至139のいずれかの画像形成方法。

【請求項141】 有機の表面処理剤で処理された磁性体は、表面被覆率が98重量%以上である請求項104乃至139のいずれかの画像形成方法。

【請求項142】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り80～150重量部含有されている請求項104乃至141のいずれかの画像形成方法。

【請求項143】 磁性体は、結着樹脂100重量部当り85～150重量部含有されている請求項104乃至141のいずれかの画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷潜像を現像する為の磁性トナー、磁性トナー粒子の製造方法、及び、該磁性トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)及び特公昭43-24748号公報(米国特許4,071,361号明細書)等が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行ってトナー像を形成し必要に応じて、紙のごとき転写材にトナー像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧などにより定着し、複写物またはプリントを得るものである。更に感光体に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】静電潜像をトナーを用いて現像方法として米国特許2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、フエーブラシ現像法、液体現像法等が知られている。これらの現像法において、トナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子を有する一成分系現像剤を用いる方法がある。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、こ

れを静電潜像を有する静電潜像担持体に接触せしめる現像するものである。この際、現像部において、静電潜像担持体表面とスリーブ表面の間に導電性磁性トナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブ上の導電性磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電潜像の画像部と導電性磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着し、静電潜像が現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電潜像担持体から普通紙等の最終的な転写材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそい、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有している。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブ等との摩擦により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電潜像を現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易い等の問題点を有している。

【0008】特開昭55-18656号公報（対応米国特許No. 4,395,476及び4,473,627）において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電潜像に近接させて静電潜像を現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブと十分に摩擦せしめていることによって優れたトナー画像が得られるものである。

【0009】上記の現像方法に用いる絶縁性磁性トナー粒子中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部が磁性トナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0010】より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続け

ると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が低下し、十分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となりやすく、低温低湿環境において、カブリ現象が発生しやすく、画質上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している接着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が取れ、結果としてトナー画像の濃度低下が発生することがある。

【0011】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含有する粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、画像濃度低下及びスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生が見られる場合もある。

【0012】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許No. 4,820,603）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許No. 4,975,214）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、意識的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

【0013】特公平3-9045号公報（対応欧州特許出願公開EP-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分となりやすい。

【0014】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、四三酸化鉄粒子の表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

【0015】本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開EP-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

【0016】しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、磁性トナーの流動性及び接着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比

表面積が増加するために、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高湿環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

【0017】さらに、特開平4-362954号公報（対応欧州特許出願公開EP-A468525）には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0018】さらに、特開平5-213620号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0019】他方、磁性粉末の表面を有機化合物によりあらかじめ被覆処理することが種々知られている。例えば、特開昭51-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリング剤を用い、各々有機溶剤中で表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する最、得られる磁性粉末は強固な凝集体を生じる。この為、トナー組成物中への均一分散が困難となり、トナーの帯電不良や磁性粉末のトナーからの脱離現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応溶液中の処理剤の反応効率は低い為、経済性に劣るとともに磁性粉末表面を被覆していない未反応の処理剤が偏在し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

【0020】また、特開平3-221965号公報では、ホイール型混練機を用いて磁性粒子粉末の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法では磁性粒子粉末の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為に磁性粉末の表面のOH基を増やしたり、処理強度を強める磁性粉末中のFeO量が減少し、黒色度が低下する。

【0021】これに対し、特開平6-230604号公報では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を磁性粉末の表面に同様の方法で固定化する方法が提案されているが、該酸化微粒子の固着力が弱い為、トナー製造時に混練強度に制約を受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。

【0022】さらに、特開昭63-250660号公報は、鉄元素を基準としてケイ素元素を0.05～1.5重量%含有し、シランカップリング剤で処理された磁性体を使用した懸濁重合法により生成された磁性トナーを記載している。使用されている磁性体は、粒子の形状が八面体であり、発明者らの経験によれば磁性体の平滑度が0.30未満であり、さらに、シランカップリング剤による磁性体の処理が湿式法でおこなわれているために、十分に疎水化されていない磁性体が存在している。さらに、磁性体の使用量が重合性単量体100重量部に

対して70重量部未満であり、体積平均粒径が7.5 $\mu$ mであることから、さらに、現像特性及び解像性が向上した磁性トナーが待望されている。

【0023】フルカラー複写機又はフルカラープリンタにおいては、4つの感光体とベルト状転写ベルトを用い各感光体上に形成された静電潜像をシアン、マゼンタ、イエロー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパスで転写後、トナー像を定着してフルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像・転写工程を4回実施することで結果的にフルカラー画像を得る方法等が一般に用いられている。

【0024】近年フルカラー用転写材として通常の紙やオーバーヘッドプロジェクター用フィルム（OHP）以外に厚紙や、カード及び葉書の如き小サイズ紙への多様なマテリアルへの対応の必要性が増してきている。上記の4つの感光体を用いる方法においては、転写材がストレートに搬送されるため多様な転写材への適用範囲は広いが、複数のトナー像を正確に所定の転写材の位置に重ね合わせる必要があり、少しのレジストレーションの相違によっても高画質の画像を再現性良く得ることが困難であり、転写材の搬送機構が複雑化し信頼性の低下、部品点数の増加という問題がある。また転写材を転写体表面に吸着させ巻き付ける方法で秤量の大きな厚紙を用いる際には、転写材のコシの強さで転写材の後端が密着不良を起こし、結果的に転写に基づく画像欠陥を起こしやすく好ましくない。小サイズ紙に対しても同様に画像欠陥が発生する場合がある。

【0025】ドラム形状の中間転写体を用いるフルカラー画像装置は、米国特許第5,187,526号明細書や特開平4-16426号公報等で提案されている。米国特許第5,187,526号明細書においては、ポリウレタンを基材とする表層からなる中間転写ローラの体積固有抵抗値が、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、同様の表層から構成された転写ローラの体積固有抵抗値が、 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とすることで高画質を得ることができると記載されている。しかしながら、このような系においては、転写材へのトナーの転写時に十分なトナーへの転写電荷量を与えるためには、高出力電界が必要となるため導電性付与材を分散せしめたポリウレタンから構成された表層が、局所的にブレイクダウンを起こし、トナー乗り量の少ないハーフトーン画像において画像乱れが発生しやすく好ましくない。更にこのような高電圧の印加は、相対湿度が60%RHを上回る高湿度下の環境においては、転写材の低抵抗化に伴い転写電流が漏洩して転写不良を起こし易く、一方、相対湿度が40%RH以下の低湿度環境においても転写材の不均一抵抗ムラに基づく転写不良の原因となりやすい場合がある。

【0026】中間転写体を用いる構成とトナーとの関係

を記載しているものとして、特開昭59-15739号公報及び特開昭59-5046号公報がある。しかしながら、該公報においては、粘着性の中間転写体を用い10 $\mu$ m以下のトナーを効率よく転写せしめることしか述べられていない。通常中間転写体を用いる系において

は、トナー像を感光体から中間転写体に一旦転写後、更に中間転写体から転写材上に再度転写することが必要であり、従来の上記方法及びトナーの転写効率を従来以上に高める必要がある。特に複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機又はフルカラープリンタを用いた場合においては、白黒複写機又はプリンタに用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、単に従来のトナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。更に通常のトナーを用いた場合には、感光体や中間転写体とクリーニング部材との間、及び又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や擦接力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やファィリングが発生して転写効率の低下や、フルカラーにおいては4色のトナー像が均一に転写されないことから色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすかった。

【0027】特に、黒色トナーとして磁性粉末を含有する磁性トナーを使用した場合、上述の如き問題点が発生しやすいため、

【0028】上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、トナー構成材料である磁性粉末の果たす役割は大きく、高機能化が求められている。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消した静電潜像現像用磁性トナーを提供することにある。

【0030】本発明の目的は、高品位な画像を長期にわたって安定して形成し得る静電潜像現像用磁性トナーを提供することにある。

【0031】本発明の目的は、感光体の如き静電潜像担持体、現像スリーブの如き現像剤担持体、中間転写体等に悪影響を及ぼさない静電潜像現像用磁性トナーを提供することにある。

【0032】本発明の目的は、各環境においても安定した磁性トナー画像を形成し得る静電潜像現像用磁性トナーを提供することにある。

【0033】本発明の目的は、上記磁性トナーを好適に生成し得る製造方法を提供することにある。

【0034】本発明の目的は、上記磁性トナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0035】

【課題を解決するための手段】具体的には、本発明は、

少なくとも結着樹脂、磁性粉末及びワックス成分を含有している磁性トナー粒子を有する静電潜像現像用磁性トナーであり、(a)該磁性粉末が、①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.4~2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0~4.0であり、(b)該磁性トナーの粒子の画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が100~160であり、形状係数SF-2の値が100~140であり、且つ、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナーに関する。

【0036】さらに、本発明は、少なくとも結着樹脂、磁性粉末及びワックス成分を含有する磁性トナー粒子であり、該磁性トナー粒子の画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が100~160であり、形状係数SF-2の値が100~140であり、且つ、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下である磁性トナー粒子の製造方法であり、(i)重合性単量体、磁性粉末、ワックス成分及び重合開始剤を混合して重合性単量体組成物を調整し、(a)該磁性粉末が、①表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.4~2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0~4.0であり、(ii)重合性単量体組成物を水系媒体へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、(iii)水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合して磁性トナー粒子を生成することを特徴とする磁性トナー粒子の製造方法に関する。

【0037】さらに、本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体を形成する潜像形成工程と；該静電潜像を磁性トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と；該静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と；該中間転写体上のトナー像を転写材へ転写する第2の転写工程と；該転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程を有する画像形成方法であり、該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粉末とワックス成分とを含有している磁性トナー粒子を有し、(a)該磁性粉末が、①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として0.4~2.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が1.0~4.0であり、(b)該トナーの画像解析装置で計測した形状係数SF-1の値が100~160であ

り、形状係数 $SF-2$ の値が $1.00 \sim 1.40$ であり、且つ、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が $1.0$ 以下であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0038】さらに、本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像を磁性トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、該静電潜像担持体上のトナー像を転写材へ転写する転写工程と、and該転写材上のトナー像を加熱加圧定着する定着工程を有する画像形成方法であり、該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粒子粉末とワックス成分と含有する磁性トナー粒子を有して、(a)該磁性粉末が、①有機の表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を有しており、②該磁性酸化鉄粒子が鉄元素(Fe)を基準として $0.4 \sim 2.0$ 重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、③該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が $1.0 \sim 4.0$ であり、(b)該磁性トナーの画像解析装置で計測した形状係数 $SF-1$ の値が $1.00 \sim 1.60$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $1.00 \sim 1.40$ であり、且つ、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が $1.0$ 以下であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明の静電荷像現像用磁性トナーでは、磁性酸化鉄粒子のケイ素元素の含有率が、鉄元素(Fe)を基準として、 $0.4 \sim 2.0$ 重量%であり、且つ、該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が $1.0 \sim 4.0$ となるように調整し、更に該磁性酸化鉄粒子表面を有機の表面改質剤で処理した磁性粉末を用いる。

【0040】磁性酸化鉄粒子中に含有されるケイ素元素は基本的に該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。該磁性酸化鉄粒子の製造に際し、鉄元素(Fe)に対してケイ素元素換算で $0.4 \sim 2.0$ 重量%に相当する水溶性ケイ酸塩の添加や析出条件を制御することにより、該磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が内部から表面に向かって連続的、又は、段階的に増加し、最表面にてFe/Siの原子比が $1.0 \sim 4.0$ となる様に調整される。これにより最表面に存在するケイ素化合物は該磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在することが出来るので、該磁性酸化鉄粒子をトナー粒子中に添加し使用しても表面状態は殆んど変化しない。

【0041】該磁性酸化鉄粒子の最表面のケイ素原子量は、磁性粉末の流動性及び吸水性と相関があり、該磁性酸化鉄粒子の表面処理状態と磁性粉末を含有する磁性トナーのトナー特性に影響を与える。

【0042】該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が $0.4$ 重量%未満でFe/Si原子比が $4.0$ を超え

る場合、ケイ素元素は該磁性酸化鉄粒子の内部に多く存在することになり、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善程度が低い、逆に、Fe/Si原子比が $1.0$ 未満の場合、ケイ素元素の大部分が該磁性酸化鉄粒子の表面近傍に存在するので高湿環境下における帯電性が低下する。また、この様な状態の磁性酸化鉄粒子を表面処理すると、処理剤の被覆状態が不十分となる。

【0043】一方、該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が $2.0$ 重量%を超え、Fe/Si原子比が $4.0$ を超える場合、ケイ素元素の添加効果が発現しにくく、該磁性酸化鉄粒子の磁気特性に影響を及ぼし、好ましくない。逆に、Fe/Si原子比が $1.0$ 未満の場合、高湿環境下での帯電性が低下し、結着樹脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現像特性や耐久性が低下しやすい。

【0044】磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比及び後述するFe/Al原子比は、X線光電子分光法(XPS)によってそれぞれ以下の条件で測定される。

【0045】装置：ESCALAB、200-X型 X線光電子分光装置(VG社製)

X線源：Mg K $\alpha$ (300W)

分析領域：2mm $\times$ 3mm

【0046】磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119「けい光X線分析通則」に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定する。

【0047】本発明で使用する磁性酸化鉄粒子は、該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方におけるケイ素元素の存在状態を好ましく制御した後、該磁性酸化鉄粒子の表面を有機の表面改質剤で被覆処理を行う。

【0048】有機の表面改質剤としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ素化合物が挙げられる。

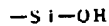
【0049】磁性酸化鉄粒子の表面処理に使用されるシラン化合物としては、デシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキ

シシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、アーマタクリルオキシプロピトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0050】中でも、シラン化合物では、シランカップリング剤が磁性酸化鉄粒子の最表面に存在するケイ素化合物（例えば、

【0051】

【外1】



基を有するケイ素化合物）との反応性の点で好ましい。特に、磁性トナー粒子を懸濁重合法によって生成する場合には、重合性単量体組成物中での磁性酸化鉄粒子の分散性を向上させ、磁性酸化鉄粒子を磁性トナー粒子中に良好に内包化するには、ケイ素原子に結合している炭素数4乃至16個（好ましくは、炭素数4乃至14個）のアルキル基を疎水性基として有するシランカップリング剤が好ましい。例えば、ブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランの如き炭素数4乃至16個のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシランカップリング剤が挙げられる。

【0052】シタネート化合物としては、イソプロポキシシタタン・トリイソステアレート；イソプロポキシシタタン・ジメタクトート・イソステアレート；イソプロポキシシタタン・トリドデシルベンゼンスルホネート；イソプロポキシシタタン・トリシジオクチルホスフェート；イソプロポキシシタタン・トリN-エチルアミノエチルアミンナト；チタニウムビスジオクチルピロホスフェートオキシアセート；ビスジオクチルホスフェートエチレンジオクチルホスファイト；ジエーボトキシ・ビストリエタノールアミンナトタン等が挙げられる。中でも、シタネートカップリング剤が磁性酸化鉄粒子の疎水化という点で好ましい。

【0053】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましくはシリコンオイルとしては、温度25℃における粘度が30～1000センチストークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0054】上記の如き表面処理剤は、処理母体となる磁性酸化鉄粒子100重量部に対し、0.05～5重量部使用するのが良い。より好ましくは、0.1～3重量部、特に好ましくは0.1～1.5重量部である。

【0055】本発明に係る磁性粉末は、例えば、下記の方法で製造される。

【0056】まず、第一鉄塩水溶液と該第一鉄水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対し0.90～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ素塩を鉄元素に対してケイ素元素換算で、全含有量（0.4～2.0重量%）の50～99%添加し、85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸素含有ガスを通気して酸化反応をすることにより、前記水酸化第一鉄コロイドからケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成させる。その後、酸化反応終了後の懸濁液中に残存する $\text{Fe}^{2+}$ に対して1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、残りの水可溶性50～1%の水可溶性ケイ素塩を添加して、更に85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸化反応をおこないケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させる。

【0057】次いで、アルミ水酸化物で処理する場合は、該ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミ元素換算で0.01～2.0重量%になるように添加した後、PHを6～8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させる。次いでろ過、水洗、乾燥、解砕して磁性酸化鉄粒子を生成する。

【0058】これらの磁性酸化鉄粒子は、前述の如き表面改質剤により粒子表面が被覆処理される。被覆処理の方法として、乾式処理法と湿式処理法の2つの方法が挙げられる。該湿式処理法は、磁性酸化鉄粒子を水、又は、有機溶剤に分散させてスラリー化し、攪拌しながら表面改質剤を添加する方法がある。脱水や乾燥の工程でケーキ状の凝集物が生成しやすく、トナー材料への均一分散が困難となり好ましくない。一方、乾式処理法としてはヘンシェルミキサーやスーパーミキサーの如き高速攪拌機を用いる方法とシンアソニックスマーラーの如きホイール型混練機を用いる方法が挙げられる。本発明では磁性粒子粉末の表面処理を施しながら、分散性をも向上させ、粉体特性を好ましく調整することが可能である乾式処理方法が好ましい。ホイール型混練機を用いた場合、圧縮作用により磁性粒子の粒子間に介在している反応性を有する表面改質剤を該磁性粒子粉末表面に押し広げ、そして、せん断作用によって該表面改質剤を引き延ばしながら磁性粒子粉末の凝集を解き、更に、圧力をかけながらシェアを作用により均一処理が施されることにより、個々の粒子表面が高度に被覆処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得られる。

【0059】本発明では、磁性酸化鉄粒子への表面改質剤の添加方法としては、該表面改質剤を直接、又は、低沸点の溶剤に溶解した後、噴霧する。

【0060】表面改質剤の固定化を促す為、被覆処理解きの摩擦による発熱温度と磁性酸化鉄粒子が保持する水分量は下記の如く制御される。

【0061】被覆処理時の発熱温度を40～110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を0.4～1.0重量%の範囲にする。これにより、前記に例示した如きシラン等の加水分解とその後の縮合反応を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化させ、除去することができ、トナー用磁性粉体として好ましいものとなる。

【0062】被覆処理時の発熱温度は、用いるホイール型混練機の処理強度（荷重、回転数）や処理量により調整され、外部から加熱しても良い。

【0063】他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量は、後述する様に該磁性酸化鉄粒子のケイ素元素含有量と表面構造で制御する。

【0064】本発明において、磁性酸化鉄粒子の水分量は、予め該磁性酸化鉄粒子を25℃/65%RHの環境下に一昼夜放置した後、平沼産業（株）製の微量水分測定装置AQ-6型及び自動水分気化装置SE-24型を用い、窒素ガスキャリア0.2リットル/分を通気しながら130℃に試料を加熱しその際の蒸発水分量の

$$\text{平滑度} = \frac{\text{平均粒径より算出した磁性酸化鉄粒子の表面積}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{実測して得た磁性酸化鉄粒子のBET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})}$$

【0071】ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積の測定は次のようにして行う。

【0072】BET比表面積は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0073】平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子の表面積の算出は次のように行う。

【0074】磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものにつき、任意に250個選定後、投影径の中のMarshall径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、これを個数平均径で表す。

【0075】表面積の算出には磁性酸化鉄の平均粒径を直径とした球形と磁性酸化鉄粒子の形状を仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密度を測定し表面積の値を求める。

【0076】

【外3】

$$\text{表面積} = \frac{6}{(\text{密度}) \times (\text{平均粒径})}$$

【0077】上記の如き製造方法により得られた磁性粒子粉末では、ケイ素元素が磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在し、該磁性酸化鉄粒子の中心部から最表面にかけて傾斜的に増加している。

測定を行う。

【0065】本発明に使用する磁性酸化鉄粒子に添加するケイ酸化合物は、市販のケイ酸ソーダの如きケイ酸塩、加水分解で生じるゾル状ケイ酸の如きケイ酸が挙げられる。

【0066】また、添加する水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミ等が挙げられる。

【0067】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造で副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能である。さらに塩化鉄の使用も可能である。

【0068】さらに本発明の好ましい系としては、磁性酸化鉄粒子の平滑度が0.3～0.8、好ましくは0.45～0.7、より好ましくは0.5～0.7を満足することである。本発明での平滑度は、磁性酸化鉄粒子の表面の細孔の量に関係し、平滑度が0.3未満の場合、磁性酸化鉄の表面の細孔が多く存在し、水を吸着しやすくなる。

【0069】本発明において磁性酸化鉄粒子の平滑度は次のように求める。

【0070】

【外2】

【0078】更に、磁性酸化鉄粒子をアルミ水酸化物で処理する場合、アルミニウム元素は、基本的に磁性酸化鉄粒子の表面積及び表面層のみに存在するものである。

【0079】本発明のより好ましい系の一つとしては、該磁性酸化鉄粒子の嵩密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>以上を満足することである。

【0080】磁性酸化鉄粒子の嵩密度が0.8g/cm<sup>3</sup>未満の場合、該磁性酸化鉄粒子への表面改質剤の被覆処理が不十分となりやすく、トナーの製造時における他のトナー材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、磁性酸化鉄粒子の分散性が低下する。

【0081】本発明における磁性酸化鉄粒子の嵩密度は、JIS-K-5101の顔料試験法に準じて行う。

【0082】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、アルミニウム元素に換算して0.01～2.0重量%（より好ましくは、0.05～1.0重量%）のアルミ水酸化物で処理されていることが好ましい。

【0083】該磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウム元素の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸化物等の状態で該磁性酸化鉄粒子表面に存在する。通常、磁性対を構成する鉄の如き遷移金属元素と酸素の結合に比べて、アルミニウム元素と酸素の結合の分極は大きいために、アルミニウム元素を含有する磁性体の摩擦帯電性は、アルミニウム元素を含まない磁性体と比べて良好なものとなると考えている。この傾向は、ケイ素元素についても同様である。

【0084】アルミ元素に換算して0.01重量%未満の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える場合、磁性トナーの環境特性、特に高温下の帯電特性が低下する。

【0085】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の最表面における、Fe/Al原子比が0.3~10.0（より好ましくは0.3~5.0、さらに好ましくは0.3~2.0）であることが好ましい。該磁性酸化鉄粒子表面を反応性を有する表面改質剤により被覆処理を行う際、微量のアルミニウム化合物が存在することで、処理効率が向上する。特にアルコキシシル基を有するシラン化合物やアルコキシチタニル基を有するチタネート化合物を表面改質剤として選択する場合に有効である。

【0086】磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3未満の場合、トナーの環境特性、特に高温下の帯電特性が悪化しやすく、10.0を超える場合には、帯電安定化の効果を得られない。

【0087】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、平均粒径が0.1~0.4 $\mu$ m、好ましくは0.1~0.3 $\mu$ mを有していることが好ましい。

【0088】好ましくは該磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m<sup>2</sup>/g以下、好ましくは12.0m<sup>2</sup>/g以下を満足することである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m<sup>2</sup>/gを超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸湿性、帯電性に悪影響を及ぼす。

【0089】本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。該磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が7.0 $\times 10^{-3}$ ~15.0 $\times 10^{-3}$ ml/g、より好ましくは、8.0 $\times 10^{-3}$ ~12.0 $\times 10^{-3}$ ml/gであることが好ましい。

【0090】磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が7.0 $\times 10^{-3}$ ml/g未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低温下の環境において、該磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアップしやすく、両俵湿度低下を生じやすい。

【0091】全細孔容積が15.0 $\times 10^{-3}$ ml/gを超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄が脱離し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大きく影響を与えている。磁性トナーの表面水分量は、トナーの帯電特性に大きく関与している。そのため、高温下の環境において、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放置により吸湿しやすく帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

【0092】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径20Å未満の細孔（マイクロポア）の全比表面積が、細孔径20Å以上（20Å~500Å）の細孔（メソポア）の全比表面積以下となることが好ましい。

【0093】磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が大であり、小さな細孔の場合は、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径20Å未満の細孔の全比表面積が、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高温下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

【0094】本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、該磁性酸化鉄粒子の窒素ガスにより吸脱着等温線において吸着側と脱着側の等温線にヒステリシス（すなわち、差）が、任意の相対圧における吸脱着の吸着ガス量差が4%以下とすることが可能となる。

【0095】窒素による吸脱着等温線にヒステリシス（すなわち、差）を生じることは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクボトルタイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質（水）が脱着しにくい構造となり、該磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高温下での帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、表面改質剤の該磁性酸化鉄粒子表面への被覆状態の均一性が低下する。

【0096】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径20Å未満の細孔の全比表面積、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積、及び、窒素ガスによる吸着等温線は次のように求める。

【0097】測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソーブ1（湯浅アイオニクス（株）製）を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力0~1.0までの吸着40ポイント及び脱着40ポイントの測定を行い、de Boerのトープロット法、kelvin式及びB. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプルの前処理としては、50℃まで10時間の脱気を行う。

【0098】以上のように、磁性酸化鉄粒子の表面構造を精密に制御することにより、表面改質剤を該粒子表面への被覆状態を均一とすると共に反応性を適度に促進することが可能である。

【0099】有機の表面改質剤で処理されている磁性体は、疎水化度の高い磁性粒子が大部分であり、疎水化度の低い磁性粒子が少ないことを示す後述する被覆評価試験で95%重量以上（より好ましくは98重量%以上）の均一な被覆率を有していることが、懸濁重合法により



磁性トナー粒子を生成する際に、多量の磁性体を磁性トナー粒子内に内包し得、さらに、磁性トナー粒子から遊離する磁性粒子より少なくなるので好ましい。

【0100】有機の表面改質剤で処理されている磁性体は、結着樹脂100重量部（又は、重合性単量体100重量部）に対して80～150重量部（より好ましくは、85～150重量部）使用することが小粒径の磁性トナーの現像特性を向上させる上で好ましい。

【0101】トナーは、画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100乃至160（好ましくは、110～160、より好ましくは、110～150）であり、形状係数SF-2の値が100乃至140（好ましくは、110～140、より好ましくは110～135）であり、かつ、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が1.0以下（より好ましくは、0.98以下）であることが良い。

【0102】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM（S-800）を用いた倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置（Luzex 111）を導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0103】

【外1】

$$\text{形状係数}(SF-1) = \frac{MXLNG^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

（式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。）

【0104】さらに、形状係数SF-2は、下記式より算出して得られた値をいう。

【0105】

【外5】

$$\text{形状係数}(SF-2) = \frac{PERI^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

（式中、PERIは、トナー粒子の周長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。）

【0106】形状係数SF-1は、トナー粒子の丸さの度合を示し、形状係数SF-2は、トナー粒子の凹凸の度合を示している。

【0107】特に、トナーの形状係数SF-1が110乃至160の場合、トナーのクリーニングが容易である。さらに、長期間使用した場合、外添剤がトナー表面に埋没しにくく、結果的に画質の劣化を抑制し得るので好ましい。一方、SF-1が160を超える場合、トナーの形状が過度に不定形となる為、トナーの帯電分布がブロードになると共に、現像器内でトナー粒子表面が磨砕され易くなる為、画像濃度低下や画像カブリの一因となる。また、画像形成装置に中間転写体を用いる場合、静電担持体から中間転写体への転写時におけるトナー

像の転写効率の低下が認められ、さらに、中間転写体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下も認められる。

【0108】トナー像の転写効率を高めるためには、トナー粒子の形状係数SF-2は、100乃至140（好ましくは、110～140、より好ましくは110～135）であり、 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が1以下（好ましくは、0.98以下）であるのが良い。トナー粒子の形状係数SF-2が140を超え（SF-2）／（SF-1）の値が1を超える場合、トナー粒子の表面が滑らかではなく、多数の凹凸をトナー粒子が有しており、静電担持体から中間転写体への転写時及び中間転写体から転写材への転写時に転写効率が低下する傾向にある。

【0109】更に、通常的不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び／又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して画像形成装置とのマッチングに支障をきたす。

【0110】ところで、多種の転写材に対応する為に中間転写体を設けた場合、転写工程が実質2回行われる為、最終的な転写効率の低下が著しく、トナーの利用効率の低下を招くと共に上記の如き画像形成装置とのマッチングに問題を生じ易くなる。

【0111】したがって、トナーには極めて高い転写性が要求され、それを実現させる為にはトナーの形状係数SF-1及びSF-2が上記条件を満足しているトナー粒子が好ましい。

【0112】ワックス成分は透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、該ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び／又は紡錘形で島状に分散されているのが好ましい。ワックス成分を上記の如く分散させ、トナー粒子中に内包化させることによりトナーの劣化や画像形成装置への汚染を防止することが出来るので良好な帯電性が維持され、ドット再現に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。加熱加圧時にはワックス成分が効率良く作用する為、低温定着性と耐オフセット性を満足なものとする。

【0113】トナー粒子の断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンドを備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナー粒子の断面形態を測定する。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ル

テニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を図4に示す。後記の実施例で得られたトナー粒子は、低軟化点物質であるワックス成分が外殻樹脂で内包化されていることが観測された。

【0114】ワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に40～130℃の領域に最大吸熱ピークを有するものが用いられる。上記温度領域に最大吸熱ピークを有することにより低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。該最大吸熱ピークが40℃未満であるとワックス成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化すると共に、グロスが高くなり過ぎる。一方、該最大吸熱ピークが130℃を超えると定着温度が高くなると共に、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となる為、特にカートナーに用いた場合には混色性低下の点から好ましくない。更に、水系媒体中で造粒・重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと主に造粒中にワックス成分が析出するという問題を生じ好ましくない。

【0115】ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、ASTM D 3418-8に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、1回昇温・降温させ前履歴を取った後、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0116】本発明に好ましく用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイワロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシュアトワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられる。これらのワックスの誘導体には酸化物、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他のワックスとしては、長鎖アルキルアルコール及びその誘導体、長鎖脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクトムが挙げられる。これらのワックスの誘導体としては、ケン化物、塩、アルキレンオキサイド付加物、エステルが挙げられる。

【0117】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液品析及び結晶分別）を利用して、ワックスを分量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。分別後、ワックスに酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

【0118】該ワックス成分には、磁性トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていても

良い。

【0119】更に高画質化のため微小な潜像ドットを忠実に現像するために、磁性トナーは、重量平均径 $D_w$

( $\mu\text{m}$ )が、3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合N(個数%)との関係が $35-D_w \times 5 \leq N \leq 180-D_w \times 25$ であることが好ましい。重量平均径が3.5 $\mu\text{m}$ 未満の磁性トナーにおいては、転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残の磁性トナーが多く、さらに、カブリ、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすく好ましくない。磁性トナーの重量平均径が6.5 $\mu\text{m}$ を超える場合には、感光体表面、中間転写材の如き部材への融着が起きやすい。磁性トナーの個数分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合Nが上記範囲外となると、更にそれらの傾向が強まる。

【0120】磁性トナー粒子及び磁性トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できる。本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0121】例えば、測定装置としてはコールターマルチサイザー又はコールターカウンターTA-11型（コールター社製）を用い、個数分布及び体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON 11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-11型により、アパチャーとして例えば100 $\mu\text{m}$ アパチャーを用い、個数を基準として2～40 $\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係る値を求める。

【0122】磁性トナーに用いられる結着樹脂としては、スチレン（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。重合法により直接磁性トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体を用いられる。具体的にはスチレン；o(m-, p-)メチルスチレン、m(p-)エチルスチレンの如きスチレン誘導体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリ

ル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版1111-P139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度( $T_g$ )が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が10℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75℃を超える場合にはトナーの定着時の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては各色トナーの定着時の混色性が低下し色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0123】結着樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。コアシェル構造を有するトナーの場合、具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめて抽出物を得、更にワックス成分は溶解するが結着樹脂は溶解しない有機溶剤(例えばクロロホルム等)を抽出物に加え十分洗浄を行った後、残留物をテトラヒドロフラン(THF)に溶解した溶液をボア径が0.3 $\mu$ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプル(THF溶液)をウォータースリット150℃を用いて測定する。カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた重合体粒子の樹脂成分の主たるピーク分子量は5000~100万、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、2~100を示すものが本発明には好ましい。

【0124】本発明においては、結着樹脂内にワックス成分を内包化せしめるため更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂又はエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0125】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、磁性トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリクサアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖

に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物が挙げられる。該荷電制御剤は結着樹脂100重量部に対し0.5~10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像法を用いた場合においては、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することで磁性トナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0126】本発明の磁性トナーを製造する方法としては、樹脂、低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉砕せしめた後(必要により、トナー粒子の平滑化及び球形化の工程を付加)、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめトナーにする粉砕方法によるトナーの製造方法；特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法；特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナー粒子を生成する方法；単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合方法；又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー電合法に代表される乳化重合方法等が挙げられる。

【0127】粉砕法を用いトナーを製造する方法においては、ルーゼックスで測定したトナーの形状係数であるSF-1を100~160(好ましくは110~160)の範囲に納めることが困難であり、溶融スプレー法においては、SF-1値を所定の範囲に納めることが出来ても、得られたトナーの粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合方法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や重合開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を低下させやすい。

【0128】本発明においては、磁性トナー粒子の形状係数SF-1値を100~160(好ましくは、110~160)にコントロールでき、比較的容易に粒度分布がシャープで重量平均径3.5乃至6.5 $\mu$ mの微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での乳化重合法又は懸濁重合法を用い、予め得られた重合体にメディアを用い定形化したり、直接加圧衝突板に重合体を衝突せしめる方法や、更には得られた重合体を水系中

にて凍結せしめたり、屈折や反対表面電化を有する粒子をpH等の条件を考慮することで合体し、凝集、合一せしめる凝集方法が特に好ましい。さらに、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【0129】トナーの製造方法として懸濁重合方法を利用する場合、トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状）又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

【0130】本発明の磁性トナー粒子を重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $i$ -s-o-プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $i$ -s-o-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $i$ -s-o-プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $i$ -s-o-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエ

ーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0131】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス〔4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス〔4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2'-ビス〔4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げられる。

【0132】本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせ、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせ使用する。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0133】表面改質剤で処理された磁性酸化鉄粒子を水系媒体中に分散されている重合性単量体組成物の粒子内に内包化するためには前記した極性樹脂を重合性単量体組成物中に溶解させておくことが好ましい。

【0134】懸濁重合法によりトナー粒子を製造する際、用いられる重合開始剤として2,2'-アゾビス-〔2,4-ジメチルバレロニトリル〕、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合

性単量体に対し、0.5～20重量%用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0135】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いても良い。

【0136】磁性トナー粒子の製法として分散安定剤を用いた懸濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ホリアクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用する。これら分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0137】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中に該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0138】これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものである。例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0139】本発明で使用する磁性トナー粒子の製造方法として以下の懸濁重合法が好ましい。

【0140】重合性単量体中に、ワックス成分、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機の如き分散機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き分散機により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生

成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0141】次に本発明の磁性トナーが適用される画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0142】図1に示す装置システムにおいて、現像器1-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックの磁性トナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分方式及び磁性一成分方式によって静電潜像担持体（例えば感光体ドラム）1に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体ドラム1上に形成される。

【0143】本発明の磁性トナーは一成分系現像に好適に用いることが出来る。以下に静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する装置の一例を示すが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0144】図2において、15は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。14は磁気発生手段として固定磁石を内包するトナー担持体（現像スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。

【0145】トナー担持体14の略右半周面はトナー容器11内のトナー溜りに常時接触して、そのトナー担持体面近傍のトナーがトナー担持体面にトナー担持体内の磁気発生手段の磁力で及び/又は静電気力により付着保持される。

【0146】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra(μm)を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0147】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0148】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難であり、磁性トナーの帯電性が低下し画質の向上は望めない。

【0149】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の

方向に測定長さ $a$ として2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル( $\mu m$ )で表わしたものをいう。

【0150】

【外6】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0151】本発明に用いられるトナー担持体としては、例えばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属又は樹脂等のコートを基体上に設けても良く、樹脂微粒子、金属微粒子、カーボンブラック微粒子、帯電制御剤微粒子等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0152】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上の磁性トナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0153】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該磁性トナー層の受ける攪拌効果が低下する。

【0154】また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足しやすく画像濃度が薄くなりやすい。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生しやすい。

【0155】磁性トナーTはホッパー11に貯蔵されており、必要により攪拌装置等の供給部材によりトナー担持体14上へ供給される。

【0156】トナー担持体14上に供給された磁性トナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材は、トナー担持体14と一定の間隙において配置される金属ブレード、磁性ブレード等のドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代わりに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラやスリーブを用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を入れても良い。

【0157】トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性ブレードや弾性ローラの如き弾性体の場合、図2において、弾性ブレード13はその上辺部側である基部を現像剤容器11側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗してトナー担持体14の順方向或いは逆方向にたわみ状態にしてブレード内面側(逆方向の場合には外面側)をトナー担持体14表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置による

と、環境の変動に対しても安定で、緻密な磁性トナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によってトナー担持体表面と強制的に摩擦される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電を行われる為と推測される。

【0158】その一方で帯電が過剰になり易く、トナー担持体や弾性ブレード上にトナーが融着し易いが、本発明の磁性トナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているもので好ましく用いられる。

【0159】該弾性体には所望の極性に磁性トナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート(PEET)の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0160】弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0161】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含ませることも好ましい。

【0162】さらに、規制部材である現像ブレード、供給部材である供給ローラ、ブラシ部材に直流電場及び/または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため現像スリーブ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給量はざとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0163】該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の母線方向の線圧として、0.1kg/m以上、好ましくは0.3～25kg/m、更に好ましくは0.5～12kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にはぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカブリや飛散の原因となる。また当接圧力が25kg/mを超えると、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要

するため好ましくない。

【0164】静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 $\alpha$ は、50～500 $\mu\text{m}$ に設定され、ドクターブレードとトナー担持体との間隙は、50～400 $\mu\text{m}$ に設定されることが好ましい。

【0165】トナー担持体上のトナー層の層厚は、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 $\alpha$ よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーの穂のうち、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の層厚を規制してもよい。

【0166】一方、トナー担持体には、バイアス電源16により静電潜像担持体との間に交番電解を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電解のVppは100V以上、好ましくは200～3000V、更に好ましくは300～2000Vで用いるのが良い。また、fは500～5000Hz、好ましくは1000～3000Hz、更に好ましくは1500～3000Hzで用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0167】さらに、現像装置内に磁性トナーの供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡体より成る供給ローラーを用いてもよい。供給ローラーをトナー担持体に対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、トナー担持体上への磁性トナー供給と共に、トナー担持体上の現像後の磁性トナー（未現像磁性トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーのトナー担持体への当接幅は、磁性トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。

【0168】本発明の磁性トナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているため、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラシ部材を用いてもよい。

【0169】図1において、静電潜像担持体1はa-Se、Cds、ZnO<sub>2</sub>、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電潜像担持体1は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0170】静電潜像担持体1としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0171】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成

分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0172】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0173】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電潜像担持体1とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図1に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0174】帯電ローラ2は、中心の芯金2bとその外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラ2は、静電潜像担持体1面に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体1の回転に伴い従動回転する。

【0175】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500g/cm<sup>2</sup>で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は0.5～5kVpp、交流周波数は50Hz～5kHz、直流電圧は±0.2～±1.5kVであり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は±0.2～±5kVである。

【0176】その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0177】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0178】静電潜像担持体上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写体5に転写される。静電潜像担持体表面は、クリーニングブレード8を有するクリーニング手段9でクリーニングされる。

【0179】中間転写体5は、パイプ状の導電性芯金5bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層5aからなる。芯金5bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0180】中抵抗の弾性体層5aは、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を10<sup>5</sup>～10<sup>11</sup>Ω・cmの中

抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0181】中間転写体5は静電潜像担持体1に対して並行に軸受けさせて静電潜像担持体1の下面部に接触させて配設しており、静電潜像担持体1と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0182】静電潜像担持体1の面に形成担持された第1色のトナー像が、静電潜像担持体1と中間転写体5とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体5に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体5の外面对して順次に中間転写されていく。

【0183】必要により、着脱自在なクリーニング手段により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体5の表面がクリーニングされても良い、中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段は、中間転写体表面から離される。

【0184】中間転写体5に対して並行に軸受けさせて中間転写体5の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段7は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体5と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段7は直接中間転写体5と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体5と転写手段7との間に接触するように配置されても良い。

【0185】転写ローラの場合、中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものである。

【0186】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0187】中間転写体及び転写ローラの硬度は、1JIS K-6301 に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10〜40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く11〜80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0188】転写ローラ7は中間転写体5と等速度或いは周速度に差をつけて回転させる。転写材6は中間転写体5と転写ローラ7との間に搬送されると同時に、転写ローラ7にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアス

を転写バイアス手段から印加することによって中間転写体5上のトナー像が転写材6の表面側に転写される。

【0189】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が5〜500g/cm<sup>2</sup>で、直流電圧が±0.2〜±10kVである。

【0190】例えば、転写ローラ7の導電性弾性層7bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン・プロピレン・ジエン系三元共重合体(EPDM)等の体積抵抗10<sup>6</sup>〜10<sup>10</sup>Ω・cm程度の弾性体でつくられている。芯金7aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2〜±10kVが好ましい。

【0191】本発明の磁性トナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電潜像担持体上にフィルミングを生じにくい、さらに、多数枚耐久試験を行っても従来の磁性トナーよりも、本発明の磁性トナーは外添剤の磁性トナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体や中間転写体上の転写残トナーをクリーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された該転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

【0192】次いで転写材6上のトナー画像是加熱加圧定着手段によって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーターの如き発熱体を内蔵した加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラを基本構成とする熱ロール方式や、フィルムを介してヒーターにより加熱加圧定着する方式が挙げられるが、本発明の磁性トナーは定着性と耐オフセット性に優れるので両方の加熱加圧定着手段と良好なマッチングを示す。

【0193】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0194】本発明の実施例に用いる磁性酸化鉄粒子の製造例、並びに、比較例に用いる磁性酸化鉄粒子の比較製造例を以下に述べる。

#### 【0195】磁性酸化鉄粒子(a)の製造

硫酸第一鉄溶液中に、Fe<sup>2+</sup>に対して0.95当量の水酸化ナトリウム水溶液を混合した後、Fe(OH)<sub>2</sub>を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0196】その後、ケイ酸ソーダを鉄元素に対してケイ素元素換算で、1.0重量%となるように添加した。次いでFe(OH)<sub>2</sub>を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃において空気を通気してpH6〜7.5の条件下で酸化反応をすることにより、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成した。



【0197】さらにこの懸濁液に（鉄元素に対してケイ素元素換算）0.1重量%のケイ酸ソーダを溶解した水酸化ナトリウム水溶液を残存 $\text{Fe}^{2+}$ に対して1.05当量添加し、さらに温度90℃で加熱しながら、 $\text{pH}$ 8～11.5の条件下で酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させた。

【0198】生成した磁性酸化鉄粒子を常法によりろ過した後、洗浄、乾燥した。得られた磁性酸化鉄粒子の一次粒子は、凝集して凝集体を形成しているため、ミックスマラーを使用して該凝集体を解砕して磁性酸化鉄粒子を一次粒子にするとともに、磁性酸化鉄粒子の表面を平滑にし、表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄粒子（a）を得た。磁性酸化鉄粒子の平均粒径は0.21 $\mu\text{m}$ であった。

【0199】磁性酸化鉄粒子（b）、（c）の製造  
ケイ酸ソーダの添加量を変える以外は、磁性酸化鉄粒子（a）の製造と同様にして、磁性酸化鉄粒子（b）と（c）を得た。

【0200】磁性酸化鉄粒子（d）の製造  
磁性酸化鉄粒子（c）と同様にして得た磁性酸化鉄粒子の凝集体をビーズミルを使用して一次粒子に解砕して磁性酸化鉄粒子（d）を得た。該磁性酸化鉄粒子（d）は、該磁性酸化鉄粒子（c）と比較して、平滑度が低く、BET比表面積の値は大きかった。

【0201】磁性酸化鉄粒子（e）～（g）の製造  
磁性酸化鉄粒子（c）のろ過工程前にスラリー液中に硫酸アルミニウムを所定量加え、 $\text{pH}$ を6～8の範囲に調整して、水酸化アルミニウムとして、磁性酸化鉄粒子の表面処理を行った以外は、同様にして磁性酸化鉄粒子（e）～（g）を得た。

【0202】磁性酸化鉄粒子（h）～（i）の製造  
磁性酸化鉄粒子（a）の第一段階の反応時に任意の量のケイ酸ソーダを投入し、 $\text{pH}$ を8～10の範囲に調整すること以外は、磁性酸化鉄粒子（a）の製造と同様にして磁性酸化鉄粒子（h）と（i）を得た。

【0203】磁性酸化鉄粒子（j）、（k）の製造  
磁性酸化鉄粒子（a）の第一段階に所定の量のケイ酸ソーダを投入し、更に、投入する水酸化ナトリウム水溶液を $\text{Fe}^{2+}$ に対し1.00当量を超える様に添加し、 $\text{pH}$ を変えることにより、磁性酸化鉄粒子（j）と（k）を得た。

【0204】磁性酸化鉄粒子（l）の製造  
硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有

率が、1.8重量%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、鉄イオンに対して1.0～1.1当量の水酸化アルカリ水溶液を混合し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0205】次いで、水溶液の $\text{pH}$ を9に維持しながら、温度85℃において空気を通気して、酸化反応をすることにより、ケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成した。さらに、この懸濁液に当初のアルカリ量（ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び水酸化アルカリのナトリウム成分）に対し1.1当量となるように硫酸第一鉄水溶液を加えた後、溶液の $\text{pH}$ を8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期に $\text{pH}$ を弱アルカリ側になるように調整し、磁性酸化鉄粒子を得た。

【0206】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗浄、ろ過、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子をハンマーミルにより解砕処理し、磁性酸化鉄粒子（l）を得た。

【0207】磁性酸化鉄粒子（m）の製造  
BET比表面積6.8 $\text{m}^2/\text{g}$ の球状磁性酸化鉄粒子に、BET比表面積400 $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉体0.8重量%をミックスマラーによって混合し、磁性酸化鉄粒子（m）を得た。

【0208】磁性酸化鉄粒子（n）の製造  
磁性酸化鉄粒子（a）の製造と同様にして $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液を調製した後、ケイ酸ソーダを鉄元素に対してケイ素元素換算で0.8重量%となるように添加した。次いで $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液を85℃に維持しながら、水酸化ナトリウム水溶液を残存 $\text{Fe}^{2+}$ に対して1.03当量添加し、 $\text{pH}$ 9～11の条件下で酸化反応をすることによりケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成した。

【0209】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗浄、ろ過、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子をハンマーミルにより解砕処理し、磁性酸化鉄粒子（n）を得た。磁性酸化鉄粒子（n）を透過電子顕微鏡で観察したところほとんど球状粒子を含まない八面体形状の粒子であった。

【0210】上記製造例並びに比較製造例で得られた磁性酸化鉄粒子（a）～（n）の呈する諸特性を表1に示す。

【0211】

【表1】

| 磁性酸化鉄粒子 | 磁性酸化鉄粒子の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | ケイ素元素含有率 (%) | 炭素元素含有率 (%) | 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | BET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | アルミ元素含有率 (%) | 鉄/アルミ比 (XPS) | 全細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ ) | ミクロポア比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | メソポア比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 磁気特性のヒステリシスの有無 | 水分量  |
|---------|--------------------------------|--------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|------|
| (a)     | 0.21                           | 1.09         | 1.8         | 0.53                           | 1.10                          | 10.0                              | -            | -            | $1.1 \times 10^{-3}$           | 4.8                                 | 6.3                                | 似              | 0.92 |
| (b)     | 0.19                           | 1.82         | 1.2         | 0.41                           | 1.12                          | 14.6                              | -            | -            | $1.5 \times 10^{-3}$           | 7.2                                 | 7.3                                | 似              | 1.05 |
| (c)     | 0.20                           | 0.49         | 3.6         | 0.65                           | 1.00                          | 8.7                               | -            | -            | $9.2 \times 10^{-3}$           | 3.7                                 | 3.9                                | 似              | 0.54 |
| (d)     | 0.20                           | 0.49         | 3.6         | 0.65                           | 0.83                          | 9.9                               | -            | -            | $1.2 \times 10^{-3}$           | 4.3                                 | 6.4                                | 似              | 0.94 |
| (e)     | 0.21                           | 0.80         | 2.4         | 0.60                           | 1.10                          | 9.1                               | 0.25         | 1.40         | $1.1 \times 10^{-3}$           | 6.0                                 | 6.3                                | 似              | 0.89 |
| (f)     | 0.21                           | 0.80         | 2.4         | 0.59                           | 1.11                          | 9.3                               | 0.05         | 8.7          | $1.3 \times 10^{-3}$           | 5.2                                 | 6.2                                | 似              | 0.87 |
| (g)     | 0.21                           | 0.80         | 2.4         | 0.52                           | 1.12                          | 10.6                              | 1.52         | 0.32         | $1.2 \times 10^{-3}$           | 4.9                                 | 6.9                                | 似              | 0.98 |
| (h)     | 0.21                           | 1.68         | 1.2         | 0.29                           | 0.75                          | 18.9                              | -            | -            | $1.9 \times 10^{-3}$           | 9.8                                 | 9.9                                | 有              | 1.12 |
| (i)     | 0.25                           | 0.87         | 1.3         | 0.31                           | 0.81                          | 14.8                              | -            | -            | $1.5 \times 10^{-3}$           | 7.8                                 | 7.2                                | 有              | 1.03 |
| (j)     | 0.21                           | 0.25         | 4.2         | 0.81                           | 1.06                          | 6.8                               | -            | -            | $6.8 \times 10^{-3}$           | 3.2                                 | 3.6                                | 似              | 0.37 |
| (k)     | 0.20                           | 2.40         | 0.9         | 0.28                           | 0.60                          | 23.4                              | -            | -            | $2.2 \times 10^{-3}$           | 11.3                                | 8.3                                | 有              | 1.17 |
| (l)     | 0.21                           | 1.80         | 0.8         | 0.24                           | 0.49                          | 23.0                              | -            | -            | $2.5 \times 10^{-3}$           | 12.6                                | 10.5                               | 有              | 1.20 |
| (m)     | 0.23                           | 0.80         | 0.1         | 0.51                           | 1.04                          | 8.7                               | -            | -            | $1.1 \times 10^{-3}$           | 4.7                                 | 5.0                                | 似              | 1.10 |
| (n)     | 0.26                           | 0.74         | 0.2         | 0.61                           | 0.73                          | 8.5                               | -            | -            | $1.4 \times 10^{-3}$           | 4.4                                 | 6.8                                | 似              | 0.88 |

### 【0212】磁性酸化鉄粒子の表面処理

#### 磁性酸化鉄粒子 (a) の表面被覆処理

磁性酸化鉄粒子 (a) 100重量部をシンプソン・ミックスマラーに投入し、これにシランカップリング剤 (シリル化剤) として炭素数10個のアルキル基を有するデシルトリメトキシシランの10重量%のメタノール溶液3重量部 (デシルトリメトキシシラン0.3重量部相当) を均一に噴霧した後、50~60℃の温度範囲で15分間作動することにより、該磁性酸化鉄粒子 (a) の粒子表面を該シランカップリング剤で被覆処理を施すと共にメタノール等の揮発成分を気化させ表面にデシル基を有する磁性粉末 (A) を得た。

【0213】得られた磁性粉末 (A) のBET比表面積は9.8 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、嵩密度は、1.15 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) であり、処理前の磁性酸化鉄粒子 (a) の値とほぼ同等であった。また、磁気特性にも変化は見られなかった。

【0214】更に得られた磁性粉末 (A) の粒子表面の被覆処理の状態を確認する為、以下の表面被覆率評価試験を行ったところ、良好な親水性を呈し、気泡を有した状態でほぼ100重量%の磁性粉末が水面に浮遊した。尚、同様に処理前の磁性酸化鉄粒子 (a) についても評価したところ、水に対する親和性がある為、水中に沈降し、水面に浮遊する磁性酸化鉄粒子は存在しなかった。

【0215】表面被覆率評価試験サンプルを0.05g精秤した後、水100ml中に投入し、分散させる為に1分間振とうする。これを静置した後、水面に浮遊しているサンプルを回収し、その重量比を求めることで被覆処理によるサンプル粒子表面の疎水化の程度や被覆処理の

均一性を評価する。

#### 【0216】磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の表面被覆処理

磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m)、表面改質剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及び、条件を種々変化させ、磁性粒子粉末 (B) ~ (I)、及び、比較用磁性粉末 (J-1)、(J-2)、(K)、(L) 及び (M) を得た。

#### 【0217】磁性酸化鉄粒子 (n) の表面被覆処理

- ・磁性酸化鉄粒子 (n) 100重量部
- ・メチルトリエトキシシラン 0.3重量部
- ・エタノール 100重量部

【0218】上記混合物を70℃に加温しつつ、超音波分散機にて30分間攪拌し、その後70℃で30分間静置した後、エタノールをエバポレーターで取り除いた後、真空乾燥機を用い乾燥させ、次いで凝集している磁性粉末を解砕処理し、比較用磁性粉末 (N) を得た。

【0219】得られた比較用磁性粉末 (N) のBET比表面積は8.3 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、嵩密度は0.75 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、平滑度0.60であった。又、表面被覆率評価試験を行ったところ86重量%の磁性粉末が水面に浮遊した。

【0220】この時の主要製造条件と得られた磁性粉末の諸特性を表2に示す。表中の表面被覆率評価試験の評価基準は以下の通りである。水面上で浮遊しているサンプル量が多い程、十分に疎水化された磁性粒子が磁性体中に多く存在していることを示す。水に沈殿した磁性粒子は、疎水化の程度が不十分な磁性粒子である。

【0221】A：非常に良好 (水面上での浮遊サンプル

量が9.8重量%以上)

B: 良好 (水面上での浮遊サンプル量が9.5重量%以上  
乃至9.8重量%未満)

C: 普通 (水面上での浮遊サンプル量が8.5重量%以上  
乃至9.5重量%未満)

D: 悪い (水面上での浮遊サンプル量が8.5重量%未  
満)

【0222】

【表2】

表2 磁性微粒子粉末の主要製造条件と特性

|       | 磁性粉末  | 磁性微粒子(処理母体) | 反応性を有する表面改質剤                            |          | 粒子表面の被覆条件 |       |       | 処理後の粉体特性                         |                              |          |
|-------|-------|-------------|---|----------|-----------|-------|-------|----------------------------------|------------------------------|----------|
|       |       |             | 結 晶                                     | 添加量(重量部) | 装置        | 温度(℃) | 時間(分) | BET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 表面被覆評価結果 |
| 実 施 例 | (A)   | (a)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 8.9                              | 1.13                         | A        |
|       | (B)   | (b)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 14.8                             | 1.16                         | A        |
|       | (C)   | (c)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 8.2                              | 1.08                         | A        |
|       | (D)   | (d)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.7                              | 0.89                         | A        |
|       | (E-1) | (e)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.0                              | 1.08                         | A        |
|       | (E-2) | (e)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.06     | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.3                              | 1.10                         | B        |
|       | (E-3) | (e)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 2.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.0                              | 1.20                         | A        |
|       | (E-4) | (e)         | シリル化剤(ウンデシルトリメトキシシラン)                   | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 8.9                              | 1.15                         | A        |
|       | (E-5) | (e)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 30    | 45    | 9.2                              | 1.09                         | B        |
|       | (F)   | (f)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.1                              | 1.16                         | A        |
| 比 較 例 | (G)   | (g)         | シリル化剤(デシルトリメトキシシラン)                     | 0.3      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 10.9                             | 1.18                         | A        |
|       | (H)   | (h)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 14.8                             | 0.95                         | B        |
|       | (I)   | (i)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 14.0                             | 1.04                         | B        |
|       | (J-1) | (j)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 26~30 | 5     | 6.7                              | 1.08                         | D        |
|       | (J-2) | (j)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 6.5                              | 1.06                         | C        |
|       | (K)   | (k)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 19.5                             | 0.69                         | D        |
|       | (L)   | (l)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 21.0                             | 0.77                         | D        |
|       | (M)   | (m)         | エチルジメチルアミノプロピルトリメトキシシリル化剤(エチル化剤、MF-105) | 1.0      | フッ素・ミキサー  | 50~60 | 45    | 9.4                              | 1.18                         | D        |
|       | (N)   | (n)         | メチルトリメトキシシラン                            | 0.3      | -         | -     | -     | 8.3                              | 0.60                         | C        |
|       | (O)   | (o)         | メチルトリメトキシシラン                            | 0.3      | -         | -     | -     | 8.3                              | 0.60                         | C        |

【0223】本発明の磁性トナーの製造例並びに比較製  
造例について述べる。

#### 【0224】磁性トナーの製造例1

高速攪拌装置T式ホモミキサー (特殊機化工業製) を  
備えた4つ口ガラスコ中にイオン交換水6.50重量部と  
0.1mol リットルーNa<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液5.00重  
量部を投入し、回転数を1200rpmに調整し、7  
0℃に加熱せしめた。ここに1.0mol リットルー  
CaCl<sub>2</sub>水溶液7.00重量部を徐々に添加し、微小な難  
水溶性分散安定剤Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>を含む水系分散媒  
体を調製した。

【0225】スチレン 8.3重量部  
・n-ブチルアクリレート 1.7重量部  
・ジビニルベンゼン 0.2重量部  
・ポリエステル樹脂 (ピーク分子量=5000、酸価  
7.7mg KOH/g、Tg=58℃) 4重量部  
・負荷電性制御剤 (モノアゾ系鉄錯体) 2重量部  
・ポリエチレンワックス (mp=97℃) 1.0重量部  
・磁性粉末 (A) 9.0重量部

上記混合物をオートライター (三井金属製) を用い2時間  
分散させた後、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチル  
バレロニトリル) 8重量部を添加し重合性単量体組成物  
を調製した。

【0226】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量  
体組成物を投入し、内温70℃のN<sub>2</sub>雰囲気下で、高速  
攪拌器の回転数を1200rpmに維持しつつ、15  
分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その  
後、攪拌器をプロペラ攪拌羽根に換え50rpmで攪拌  
しながら同温度で10時間保持して重合を完了した。

【0227】重合終了後、懸濁液を冷却し、次いで塩酸  
を添加し、十分に洗浄せしめた。更に浮別と水洗浄を繰  
り返した後、乾燥させ、磁性トナー粒子(A)を得た。  
該磁性トナー粒子(A)は、重量平均径D<sub>4</sub>が6.1μ  
m、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存  
在割合Nが21%であり、形状係数SF-1が1.45、  
SF-2が1.22、(SF-2)/(SF-1)が0.  
84であった。また、該磁性トナー粒子(A)中のワッ  
クス成分の分散状態をTEMで観察したところ、図4  
(a)の模式図の様に結着樹脂と相溶しない状態で実質  
的に球状を呈し分散していた。磁性トナー粒子(A)  
は、結着樹脂であるスチレン-n-ブチルアクリレート  
共重合体100重量部に対し、ポリエステル樹脂約4重  
量部、負荷電性制御剤約2重量部、ポリエチレンワッ  
クス約10重量部及び磁性粉末約90重量部を含有して  
いた。

【0228】上記磁性トナー粒子(A)100重量部と

疎水性シリカ微粉体(BET:  $200\text{ m}^2/\text{g}$ ) 2重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(A)とした。

#### 【0229】磁性トナーの製造例2～13 磁性粒子粉末

##### 磁性トナーの比較製造例1

- ・ スチレン- $\alpha$ -ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン樹脂 100重量部
- ・ トナーの製造例1で用いたポリエステル樹脂 4重量部
- ・ トナーの製造例1で用いた負荷電性制御剤 2重量部
- ・ トナーの製造例1で用いたワックス 10重量部
- ・ 前記表1の磁性粒子粉末(J-1) 90重量部

【0231】上記混合物を二軸エクストルダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物と市販のリン酸カルシウム微粉体とをヘンシェルミキサーで混合後、得られた混合粉体を水が入っている容器へ投入し、更にホモミキサーを用い水中に分散させ水温を徐々に昇温させ温度60℃で2時間加熱処理せしめた。その後希塩酸を容器に添加し、微粉砕物粒子表面のリン酸カルシウムを十分溶解した。磁性トナー粒子を分別後に洗浄、乾燥せしめ、次いで400メッシュの篩を通して凝集物を除いた後、分級して磁性トナー粒子(J-1)とした。該磁性トナー粒子(J-1)を用い前記トナーの製造例1と同様にして比較用磁性トナー(J-1)を調製した。

【0232】なお、磁性トナー粒子(J-1)中のワックス成分は、図4(h)の模式図の微分散状態であった。

#### 【0233】磁性トナーの比較製造例2～5

(A)に代え、磁性粒子粉末(B)～(I)を各々用いる以外は、前記のトナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー(B)から(I)を調製した。

#### 【0230】

磁性粉末(J-1)に代え、磁性粉末(J-2)～(M)の各々を用い、更に製造条件を調整する以外は前記のトナーの比較製造例と同様にして磁性トナー粒子(J-2)～(M)、更には比較用磁性トナー(J-2)～(M)を調製した。

【0234】上記で得られた磁性トナー粒子(A)～(I)、及び磁性トナー粒子(J-2)～(M)の諸特性を表3に示す。

#### 【0235】磁性トナーの比較製造例6～8

磁性粉末(A)のかわりに、磁性粉末(J-2)、磁性粉末(K)、磁性粉末(N)の各々を使用することを除いて、磁性トナーの製造例1と同様にして磁性トナー粒子(J-3)、(K-2)、及び(N)を生成し、さらに疎水性シリカ微粉体を外添して磁性トナー(J-3)、(K-2)、及び(N)を調製した。諸特性を表3に示す。

#### 【0236】

【表3】

表3

|           | 磁性<br>酸化鉄<br>粒子 |     | 形状係数 |      |                   | 粒度分布                 |           | ワックス<br>成分の<br>分散状態 |
|-----------|-----------------|-----|------|------|-------------------|----------------------|-----------|---------------------|
|           |                 |     | SF-1 | SF-2 | (SF-2)/<br>(SF-1) | $d_v$<br>( $\mu m$ ) | N<br>(個数) |                     |
| トナーの製造例1  | 磁性トナー粒子(A)      | (a) | 145  | 122  | 0.84              | 5.3                  | 21        | 球状                  |
| トナーの製造例2  | 磁性トナー粒子(B)      | (b) | 133  | 127  | 0.95              | 5.6                  | 20        | 球状                  |
| トナーの製造例3  | 磁性トナー粒子(C)      | (c) | 158  | 136  | 0.86              | 5.5                  | 20        | 球状                  |
| トナーの製造例4  | 磁性トナー粒子(D)      | (d) | 147  | 131  | 0.89              | 5.4                  | 19        | 球状                  |
| トナーの製造例5  | 磁性トナー粒子(E-1)    | (e) | 146  | 140  | 0.96              | 5.5                  | 18        | 球状                  |
| トナーの製造例6  | 磁性トナー粒子(E-2)    | (e) | 142  | 138  | 0.97              | 5.7                  | 22        | 球状                  |
| トナーの製造例7  | 磁性トナー粒子(E-3)    | (e) | 149  | 139  | 0.93              | 5.3                  | 20        | 球状                  |
| トナーの製造例8  | 磁性トナー粒子(E-4)    | (e) | 138  | 131  | 0.95              | 5.1                  | 21        | 球状                  |
| トナーの製造例9  | 磁性トナー粒子(E-5)    | (e) | 127  | 110  | 0.87              | 5.8                  | 22        | 球状                  |
| トナーの製造例10 | 磁性トナー粒子(F)      | (f) | 131  | 116  | 0.86              | 6.2                  | 23        | 球状                  |
| トナーの製造例11 | 磁性トナー粒子(G)      | (g) | 130  | 125  | 0.96              | 5.9                  | 26        | 球状                  |
| トナーの製造例12 | 磁性トナー粒子(H)      | (h) | 112  | 110  | 0.98              | 4.4                  | 14        | 紡錘形の球状              |
| トナーの製造例13 | 磁性トナー粒子(I)      | (i) | 161  | 133  | 0.89              | 6.6                  | 17        | 球状                  |
| 比較製造例1    | 磁性トナー粒子(J-1)    | (j) | 167  | 151  | 0.90              | 5.4                  | 22        | 微分散                 |
| 比較製造例2    | 磁性トナー粒子(J-2)    | (j) | 172  | 147  | 0.85              | 5.8                  | 19        | 紡錘形の球状              |
| 比較製造例3    | 磁性トナー粒子(K-1)    | (k) | 170  | 140  | 0.82              | 6.7                  | 21        | 紡錘形の球状              |
| 比較製造例4    | 磁性トナー粒子(L)      | (l) | 162  | 144  | 0.89              | 6.6                  | 24        | 微分散                 |
| 比較製造例5    | 磁性トナー粒子(M)      | (m) | 167  | 149  | 0.89              | 5.4                  | 16        | 微分散                 |
| 比較製造例6    | 磁性トナー粒子(O-5)    | (o) | 140  | 142  | 1.01              | 6.8                  | 20        | 球状                  |
| 比較製造例7    | 磁性トナー粒子(O-2)    | (k) | 137  | 143  | 1.04              | 6.3                  | 17        | 球状                  |
| 比較製造例8    | 磁性トナー粒子(O)      | (n) | 139  | 128  | 0.92              | 6.7                  | 19        | 球状                  |

## 【0237】実施例1〜13並びに比較例1〜7

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。図1は、本実施例に適用される画像形成装置の断面の機略的説明図である。

【0238】感光体ドラム1は、基材1a上に有機光半導体を有する感光層1bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラ2（導電性弾性層2a、芯金2b）により感光体ドラム1上に約−600Vの表面電位に帯電させる。露光3は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が−100V、暗部電位が−600Vの静電荷像が形成される。複数の現像器4-1、4-2、4-3、4-4を用いてイエロートナー、マゼンタトナー、シヤントナーまたは、ブラックの磁性トナーを感光体1上に反転現像方法を用いたトナー像を得た。該トナー像は、中間転写体5（弾性層5a、支持体としての芯金5b）上に転写され中間転写体5上に四色の色重ね露色像が形成される。感光体1上の転写残トナーはクリーナー部材8により、残トナー容器9中に回収される。

【0239】中間転写体5は、パイプ状の芯金5b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジエ

ンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層5aをコーティングした。該コート層5bの硬度は、JIS K-6301に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体1から中間転写体5への転写に必要な転写電流は約5 $\mu\text{A}$ であり、これは電源より+500Vを芯金5b上に付与することで得られた。

【0240】転写ローラ7は、外径20mmで直径10mmの芯金7b上にカーボンの導電性付与部材をエチレン・プロピレン・ジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層7aを有し、弾性層7aの体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、JIS K-6301の基準の硬度は45度の値を示すものを用いた。転写ローラには電圧を印加して15 $\mu\text{A}$ の転写電流を流した。

【0241】加熱加圧定着装置Hにはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラ、下部ローラ共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は60mmであった。また、定着温度は160℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0242】図2に、本実施例に用いた現像装置4の要部の拡大横断面図を示す。表面粗度Raが1.4を呈す

|       | 試性<br>トナー | 常温常湿     |            |     |     |      | 高温高湿     |            |     |     |            | 画像形成装置の印刷面 |           |          |
|-------|-----------|----------|------------|-----|-----|------|----------|------------|-----|-----|------------|------------|-----------|----------|
|       |           | 画像<br>濃度 | ドット<br>再現性 | カブリ | 中抜け | ゴースト | 画像<br>濃度 | ドット<br>再現性 | カブリ | 中抜け | 現像ス<br>リープ | 感光体<br>ドラム | 中間転<br>写体 | 定着<br>装置 |
| 実施例1  | (A)       | A        | A          | A   | A   | A    | A        | A          | A   | B   | A          | B          | A         | A        |
| 実施例2  | (B)       | A        | A          | A   | B   | B    | A        | B          | A   | B   | A          | B          | B         | A        |
| 実施例3  | (C)       | A        | A          | B   | A   | A    | A        | A          | A   | A   | A          | A          | B         | A        |
| 実施例4  | (D)       | A        | A          | B   | A   | B    | A        | B          | A   | A   | A          | B          | B         | B        |
| 実施例5  | (E-1)     | A        | A          | A   | A   | A    | A        | A          | A   | A   | A          | A          | B         | A        |
| 実施例6  | (E-2)     | A        | A          | A   | A   | A    | A        | B          | A   | B   | A          | A          | B         | A        |
| 実施例7  | (E-3)     | A        | A          | B   | B   | B    | A        | A          | B   | A   | A          | A          | A         | A        |
| 実施例8  | (E-4)     | A        | A          | A   | A   | A    | A        | A          | A   | A   | A          | A          | A         | A        |
| 実施例9  | (E-5)     | A        | A          | A   | A   | A    | A        | A          | A   | B   | A          | B          | B         | A        |
| 実施例10 | (F)       | A        | A          | A   | A   | A    | A        | A          | A   | B   | A          | B          | A         | A        |
| 実施例11 | (G)       | A        | A          | A   | A   | A    | A        | B          | A   | A   | A          | A          | A         | A        |
| 実施例12 | (H)       | A        | A          | C   | A   | C    | B        | B          | A   | A   | B          | A          | A         | A        |
| 実施例13 | (I)       | A        | A          | B   | B   | C    | A        | B          | C   | B   | B          | B          | B         | A        |
| 比較例1  | (J-1)     | B        | C          | D   | C   | D    | C        | C          | C   | D   | C          | D          | D         | C        |
| 比較例2  | (J-2)     | B        | C          | D   | C   | C    | C        | B          | C   | C   | C          | D          | C         | C        |
| 比較例3  | (K)       | B        | C          | D   | C   | D    | C        | C          | D   | D   | C          | D          | D         | D        |
| 比較例4  | (L)       | A        | B          | D   | C   | D    | C        | C          | C   | D   | D          | D          | C         | C        |
| 比較例5  | (M)       | B        | B          | C   | C   | D    | C        | C          | C   | D   | D          | C          | D         | C        |
| 比較例6  | (J-3)     | C        | C          | D   | C   | D    | D        | D          | D   | D   | D          | D          | D         | D        |
| 比較例7  | (K-2)     | C        | C          | C   | C   | D    | D        | D          | D   | C   | D          | D          | D         | D        |
| 比較例8  | (N)       | B        | C          | C   | D   | D    | C        | D          | C   | D   | C          | D          | D         | B        |

#### 【0247】実施例14並びに比較例9

本実施例では市販のレーザービームプリンターLBPEX（キヤノン社製）にリユース機構を取り付け改造し、再設定して用いた。即ち、図3において、感光体ドラム20上の転写トナーを該感光体ドラムに当接しているクリーナー21の弾性ブレード22によりかき落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、更にクリーナースクリュー23を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ24によってホッパー25を介して現像器26に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付け、一次帯電ローラー27としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_D = 700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度Raが1.1を呈する現像スリーブ28を感光ドラム面の移動速度に対して1.1倍となる様に設定し、次いで、感光体ド

ラムと該現像スリーブとの間隙（S-D間）を270 $\mu$ mとし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。現像バイアスとして直流バイアス成分に交流バイアス成分を重畳して用いた。また、加熱定着装置の設定温度は150℃とした。

【0248】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）と低温低湿（15℃、10%RH）環境下、12枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、トナー（E-4）と比較用トナー（K）の各々を逐次補給しながら間歇モード（すなわち、1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0249】また、同時に用いた画像形成装置と上記トナーとのマッチングについても評価した。

【0250】評価結果を表5に示す。

【0251】

【表5】

表5

|       | 選<br>性<br>ト<br>ナ<br>ー | アウトプット画像評価 |            |            |     |          |            |            |     | 画像形成装置<br>マッチング評価 |            |            |          |
|-------|-----------------------|------------|------------|------------|-----|----------|------------|------------|-----|-------------------|------------|------------|----------|
|       |                       | 常温常湿       |            |            |     | 低温低湿     |            |            |     |                   |            |            |          |
|       |                       | 画像<br>濃度   | ドット<br>再現性 | カブリ<br>中抜け | 中抜け | 画像<br>濃度 | ドット<br>再現性 | カブリ<br>中抜け | 中抜け | ゴース<br>ト          | 現像ス<br>リープ | 感光体<br>ドラム | 定着<br>装置 |
| 実施例14 | (E-4)                 | A          | A          | A          | A   | A        | A          | A          | A   | A                 | A          | A          | A        |
| 比較例9  | (G)                   | B          | D          | C          | D   | C        | D          | D          | C   | D                 | D          | C          | D        |

## 【0252】実施例15

図3のトナーリユース機構を取り外しプリントアウト速度を16枚(A4サイズ)1分とした以外は、実施例14と同様にし、前記トナー(E-4)を逐次補給しながら連続モード(すなわち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行った。

【0253】得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価すると共に、用いた画像形成装置とのマッチングについても評価した。その結果、いずれの項目についても良好であった。

【0254】評価項目の説明とその評価基準について述べる。

## 【0255】アウトプット画像評価

## 1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に所定の枚数のプリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

- A:非常に良好(1.40以上)  
B:良好(1.35以上、1.40未満)  
C:普通(1.00以上、1.35未満)  
D:悪い(1.00未満)

## 【0256】2. ドット再現性

消像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図5に示す様なチェッカー模様の画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

- A:非常に良好(欠損2個以下/100個)  
B:良好(欠損3~5個/100個)  
C:普通(欠損6~10個/100個)  
D:悪い(欠損11個以上/100個)

## 【0257】3. 画像カブリ

リフレクトマーカー(東京電色社製)により測定したアウトプット、画像カブリを評価した。

- A:非常に良好(1.5%未満)  
B:良好(1.5%以上、2.5%未満)  
C:普通(2.5%以上、4.0%未満)  
D:悪い(4%以上)

## 【0258】4. 中抜け

図6(a)に示した「驚」文字パターンを厚紙(128g/m<sup>2</sup>)にアウトプットした際の文字の中抜け(図6(b)の状態)を目視で評価した。

- A:非常に良好(ほとんど発生せず)  
B:良好(軽微)  
C:普通  
D:悪い(顕著)

## 【0259】5. スリープゴースト

図7(A)に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像Xをアウトプットした後、図7(B)に示した幅b(>a)で長さ1のハーフトーン画像Yをアウトプットした際、該ハーフトーン画像上に現れる濃淡差(図7(C)のA、B、Cの部分)を目視で評価した。

- A:非常に良好(濃淡差が全く見られない)  
B:良好(BとCで軽微な濃淡差が見られる)  
C:普通(A、B、Cの各々で若干の濃淡差が見られる)  
D:悪い(顕著な濃淡差が見られる)

## 【0260】画像形成装置マッチング評価

## 1. 現像スリープとのマッチング

アウトプット試験終了後、現像スリープ表面への残留トナーの固着の様子とアウトプット画像への影響を目視で評価した。

- A:非常に良好(未発生)  
B:良好(ほとんど発生せず)  
C:普通(固着があるが、画像への影響が少ない)  
D:悪い(固着が多く、画像ムラを生じる)

## 【0261】2. 感光ドラムとのマッチング

アウトプット試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とアウトプット画像への影響を目視で評価した。

- A:非常に良好(未発生)  
B:良好(わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)  
C:普通(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)  
D:悪い(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

## 【0262】3. 中間転写体とのマッチング

アウトプット試験終了後、中間転写体表面の傷や残留ト

【図2】本発明の実施例に用いた感光体表面の断面図である。

【図3】未転写トナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】ワックス成分を内包化しているトナー粒子の断面の一例を示す模式図である。

【図5】トナーの現像特性をチェックする為のチェック一機様の説明図である。

【図6】文字画像の中抜けの状態を示す模式図である。

【図7】スリープゴーストの説明図である。

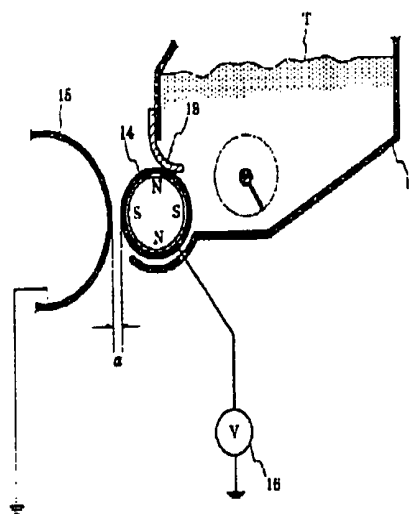
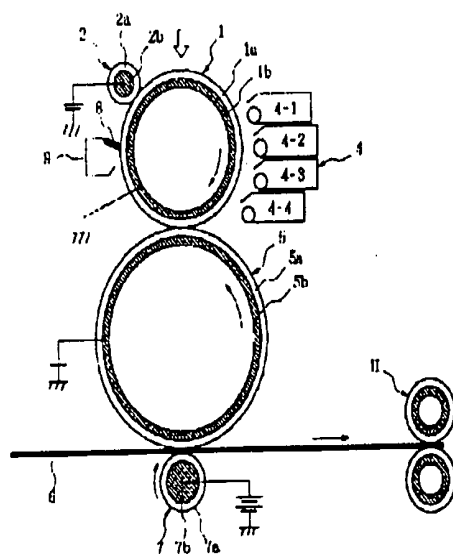
【符号の説明】

1 感光体（静電潜像担持体）

2 帯電ローラ  
3 露光  
4 4色現像器（4-1、4-2、4-3、4-4）  
5 中間転写体  
6 転写材  
7 転写ローラ  
11 現像剤担持体  
13 感光体ドラム

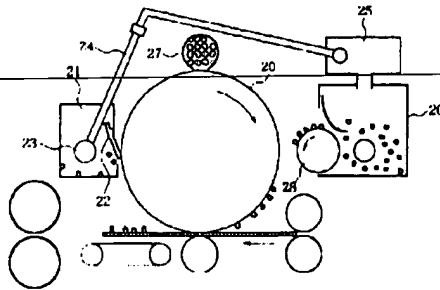
【図1】

【図2】

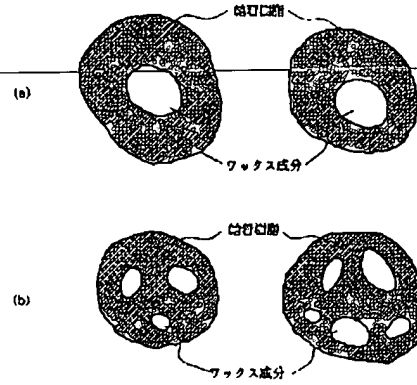




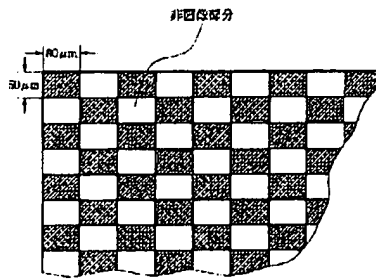
【図3】



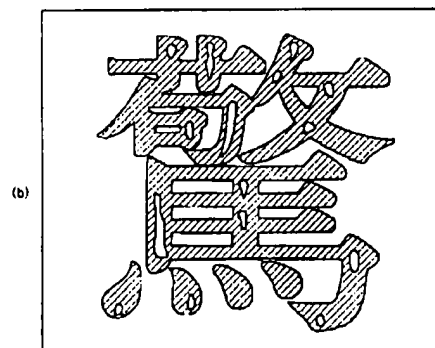
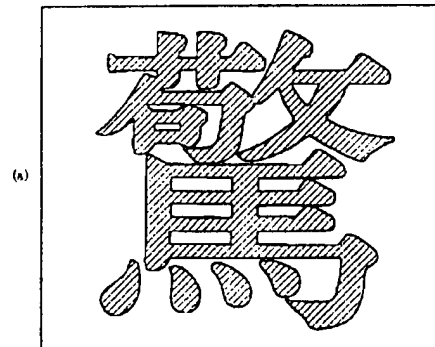
【図4】



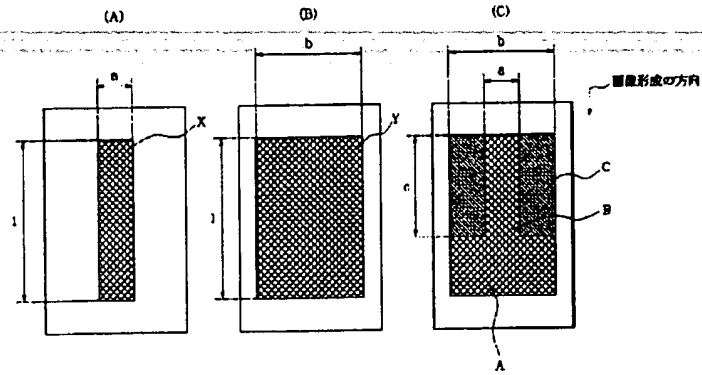
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F1

G03G 9/08

321

365

381

384